

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-200704

(43)Date of publication of application : 18.07.2000

---

(51)Int.Cl.

H01C 7/02

H05B 3/14

---

(21)Application number : 11-020602

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 28.01.1999

(72)Inventor : SHIGETA NORIHIKO  
YOSHINARI YUKIE

---

(30)Priority

Priority number : 10327503    Priority date : 02.11.1998    Priority country : JP

---

(54) ORGANIC POSITIVE TEMPERATURE COEFFICIENT THERMISTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the organic positive temperature coefficient thermistor which has a sufficiently low room-temperature resistance, a large resistance variation rate between an operating state and a nonoperating state, small hysteresis of the temperature-resistance curve, its operation temperature easily adjusted, and high characteristic stability.

SOLUTION: The organic positive temperature coefficient thermistor includes at least two kinds of high-molecular weight matrix, a low-molecular weight organic compound, and conductive particles having spike-shaped projections. As the high-molecular weight matrixes, at least two kinds of thermoplastic high-molecular weight matrix having different fusion points or at least one kind of thermoplastic high-molecular weight matrix and at least one kind of thermosetting high-molecular weight matrix are used.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.02.2004

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3683113

[Date of registration] 03.06.2005

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection] 2004-004965

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection] 11.03.2004

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is used as a thermo sensor or an overcurrent protection component, and relates to the organic positive thermistor which has the PTC (positive temperature coefficient of resistivity) property that resistance increases with a temperature rise.

[0002]

[Description of the Prior Art] In this field, the organic positive thermistor which made the crystalline thermoplasticity macromolecule distribute a conductive particle is well-known, and is indicated by the U.S. Pat. No. 3243753 description, the 3351882 description, etc. A crystalline polymer expands with fusion and buildup of resistance is considered for cutting the electric conduction path of a conductive particle.

[0003] An organic positive thermistor can be used for an autogenous regulation mold heating element, an overcurrent protection component, a thermo sensor, etc. As a property required of these, it is mentioned that the room temperature resistance at the time of un-operating is low enough, that room temperature resistance and the rate of a resistance value change at the time of actuation are large enough, and that the resistance value change by repeat actuation is small.

[0004] In order to satisfy such demand characteristics, low-molecular organic compounds, such as a wax, are used and the organic positive thermistor which makes a thermoplastic macromolecule a matrix as a binder is proposed. As such an organic positive thermistor, there are a polyisobutylene / paraffin wax / carbon black system (F. Bueche, J.Appl.Phys., 44, 532, 1973), styrene-butadiene rubber / paraffin wax / carbon black system (F. Bueche, J.Polymer Sci., 11, 1319, 1973), and low density polyethylene / paraffin wax / carbon black system (KOhe et al., Jpn.J.Appl.Phys., 10, 99, 1971), for example. Moreover, a self-temperature control heating element, a current-limiting element, etc. using the organic positive thermistor using a low-molecular organic compound are indicated by each official report of JP,62-16523,B, JP,7-109786,B, 7-48396, JP,62-51184,A, 62-51185, 62-51186, 62-51187, JP,1-231284,A, 3-132001, 9-27383, and 9-69410. It is thought that resistance increases by fusion of a low-molecular organic compound in these cases.

[0005] When a low-molecular organic compound is used, there is an advantage that the standup at the time of generally resistance increasing according to temperature up since degree of crystallinity is high compared with a macromolecule becomes steep. Moreover, although a hysteresis to which the direction of the temperature to which resistance usually decreases from the temperature to which resistance increases at the time of temperature up at the time of a temperature fall becomes low is shown in order that a macromolecule may tend to take a supercooling condition, this hysteresis can be suppressed by using a low-molecular organic compound. Furthermore, if the low-molecular organic compound with which the melting points differ is used, the temperature (operating temperature) to which resistance increases is easily controllable. In the case of a macromolecule, by copolymerizing with the difference in molecular weight or degree of crystallinity, and a comonomer, the melting point can change, operating temperature can be changed, but in that case, in order to be accompanied by change of a

crystallized state, sufficient PTC property may not be acquired. Especially this tends to become more remarkable when setting operating temperature as 100 degrees C or less.

[0006] However, in the organic positive thermistor currently indicated by the above-mentioned reference, since carbon black and a graphite are used as a conductive particle, low initial (room temperature) resistance and big resistance rate of change are not reconciled. Although the example which resistivity (ohm-cm) increased by 108 times is shown in Jpn.J.Appl.Phys., and 10, 99 and 1971, the resistivity in a room temperature is dramatically high at 104 ohm-cm, and is not practical using especially an overcurrent protection component or a thermo sensor. Moreover, the range of 10 or less to about 104 times has each increment in the resistance (omega) in other reference, or resistivity (ohm-cm), and it is not sufficiently low. [ of room temperature resistance ]

[0007] On the other hand, the low-molecular organic compound and the organic positive thermistor using the thermosetting macromolecule as a matrix are indicated by each official report of JP,2-156502,A, 2-230684, 3-132001, and 3-205777. However, carbon black and a graphite are used as a conductive particle, these of each resistance rate of change are also as small as a single or less figure, and room temperature resistance is not reconciling not a sufficiently low thing but low initial resistance and big resistance rate of change before and behind 1 ohm-cm, either.

[0008] Moreover, not using the low-molecular organic compound, the organic positive thermistor which consists of only a thermosetting macromolecule and a conductive particle is proposed on each official report of JP,55-68075,A, 58-34901, 63-170902, JP,2-33881,A, 9-9482, and 10-4002, and U.S. Pat. No. 4966729 number descriptions. Also in these, since carbon black and a graphite are used as a conductive particle, there is no example which reconciled room temperature resistance of 0.1 or less ohm-cm and five or more-digit resistance rate of change. Moreover, generally, by the configuration of only a thermosetting macromolecule and a conductive particle, since there is no structure with the clear melting point, the standup of the resistance in a temperature-resistive characteristic becomes blunt, and the satisfactory property is not especially acquired for the application of an overcurrent protection component or a thermo sensor in many cases.

[0009] Although many carbon black and graphites had been used as a conductive particle with the conventional organic positive thermistor also including the above-mentioned thing, in order to lower initial resistance, when the fill of carbon black was made [ many ], sufficient resistance rate of change was not acquired, but there was a fault that it was incompatible in low initial resistance and big resistance rate of change. Moreover, although there was also an example which used general metal particles for the conductive particle, it was difficult to reconcile similarly low initial resistance and big resistance rate of change.

[0010] this invention persons have proposed the organic positive thermistor containing the conductive particle which has the projection of a thermoplastic macromolecule matrix, a low-molecular organic compound, and the letter of a spike in a Japanese-Patent-Application-No. No. 350108 [ nine to ] official report. This thing has low room temperature specific resistance enough at  $8 \times 10$  to 2 or less ohm-cm, its resistance rate of change at the time of actuation and un-operating is as large as 11 or more figures, and its hysteresis of a temperature-system head curve is still smaller. And the operating temperature is 40-100 degrees C. When the application as protection components, such as a heater for a rechargeable battery, an electric blanket, the seat, and the sheets for cars, is considered, in the operating temperature of 100-degree-C \*\*, the danger to the body is large. Considering the safety to the body, operating temperature needs to be 100 degrees C or less. Moreover, although the need of an organic positive thermistor as overcurrent protection components, such as a cellular phone and a personal computer, is high recently, that service temperature is usually about 40-90 degrees C, and the thermistor whose operating temperature is 40-100 degrees C is called for also from this field.

[0011] However, if this thermistor has inadequate property stability, it smells especially the bottom of high-humidity/temperature or a load is covered intermittently, resistance will increase it notably. It originates in the low melting point of a low-molecular organic compound, and low melt viscosity (it is 2-10mm<sup>2</sup>/sec extent at 100 degrees C), while repeating melting-coagulation at the time of actuation, the segregation of the low-molecular organic compound of a working substance etc. happens, and this is

considered that the crystallized state and distributed condition of a macromolecule matrix, a low-molecular organic compound, and a conductive particle change, and a property deteriorates. The problem of such property stability is a problem important when using a low-molecular organic compound as a working substance. In the thermistor which used low-molecular organic compounds also including the above-mentioned thing as the working substance, now sufficient property stability is not acquired and a component sometimes deforms plentifully.

[0012] In addition, the crystalline polymer, the conductive particle which specifically has the projection of polyvinylidene fluoride and the letter of a spike, and the organic positive thermistor which specifically consists of letter nickel powder of a spike are indicated by JP,5-47503,A. Moreover, the organic positive thermistor which also becomes a U.S. Pat. No. 5378407 description from nickel, and the polyolefine, the olefin system copolymer or fluoropolymers of the filament configuration which has the projection of the letter of a spike is indicated. However, in these things, although the effectiveness of reconciling low initial resistance and a big resistance change improves, since the low-molecular organic compound is not used for a working substance, the point of a hysteresis is inadequate, and it is not suitable for an application like especially a thermo sensor. Moreover, when it heats further after resistance increases at the time of actuation, there is a problem that the NTC property (negative temperature coefficient of resistivity) that resistance decreases with a temperature rise is shown. In addition, on the above-mentioned official report and the above-mentioned descriptions, using a low-molecular organic compound is not suggested at all. And for these things, operating temperature is 100-degree-C super-\*\*\*\*\*. Although some which are 60-70 degrees C have operating temperature, these have an unstable property by repeat actuation, and it is not practical.

[0013] Moreover, the organic positive thermistor which comes to mix thermosetting resin and the conductive particle which has the projection of the letter of a spike in JP,5-198403,A and a 5-198404 official report is indicated, and nine or more-digit resistance rate of change is acquired. However, it is difficult not to acquire sufficient resistance rate of change, if a filler fill is made [ many ] and room temperature resistance is lowered, but to reconcile low initial resistance and a big resistance change. Moreover, since it consists of thermosetting resin and a conductive particle, the standup of the increment in resistance is not sufficiently steep, either. In addition, it is not suggested at all that the above-mentioned official report also uses a low-molecular organic compound.

[0014] As above, especially the operating temperature of 100 degrees C or less shows a good property, and, now, the organic positive thermistor with a stable property is not obtained.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention has low room temperature resistance enough, its resistance rate of change at the time of actuation and un-operating is large, its hysteresis of a temperature-system head curve is small, and adjustment of operating temperature is easy for it, and it is offering an organic positive thermistor with high property stability, and the organic positive thermistor which operates below 100 degrees C further moreover.

[0016]

[Means for Solving the Problem] Such an object is attained by following this invention.

- (1) The organic positive thermistor containing the conductive particle which has the projection of at least two sorts of macromolecule matrices, a low-molecular organic compound, and the letter of a spike.
- (2) The organic positive thermistor of the above (1) with which said at least two sorts of macromolecule matrices contain the conductive particle which it is with at least one sort of thermoplastic macromolecule matrices, and at least one sort of thermosetting macromolecule matrices.
- (3) The organic positive thermistor of the above (2) said whose thermosetting macromolecule matrix is either an epoxy resin, an unsaturated polyester resin, polyimide, polyurethane, phenol resin or silicone resin.
- (4) The organic positive thermistor of the above (1) said at least two sorts of whose macromolecule matrices are at least two sorts of thermoplastic macromolecule matrices from which the melting point differs.
- (5) the inside of said thermoplastic macromolecule matrix -- most -- the melting point -- being low --

although -- one organic positive thermistor of above-mentioned (2) - (4) with the melting point higher 15 degrees C or more than the melting point of said low-molecular organic compound.

(6) said -- thermoplasticity -- a macromolecule -- a matrix -- inside -- most -- the melting point -- being low -- although -- a melt flow rate -- one - 20 -- g -- /-- ten -- min -- it is -- the above -- (-- 2 --) -- one organic positive thermistor of - (5).

(7) One organic positive thermistor of above-mentioned (2) - (6) said whose thermoplastic macromolecule matrices are polyolefine.

(8) One organic positive thermistor of above-mentioned (2) - (7) it is [ whose ] low density polyethylene which has the lowest melting point among said thermoplastic giant-molecule matrices.

(9) One organic positive thermistor of above-mentioned (4) - (8) with which said thermoplastic giant-molecule matrix contains high density polyethylene.

(10) One organic positive thermistor of above-mentioned (4) - (9) whose weight ratios of the thermoplastic macromolecule matrix and what has the lowest melting point except what has the lowest melting point are 1:4-9:1 among said thermoplastic macromolecule matrices.

(11) One organic positive thermistor of above [ whose weight ratios of said thermosetting macromolecule matrix and said thermoplastic macromolecule matrix are 1:4-9:1 ] (2), (3), or (5) - (8).

(12) One organic positive thermistor of above-mentioned (1) - (11) whose melting points of said low-molecular organic compound are 40-200 degrees C.

(13) One organic positive thermistor of above-mentioned (1) - (12) whose molecular weight of said low-molecular organic compound is 2,000 or less.

(14) One organic positive thermistor of above-mentioned (1) - (13) said whose low-molecular organic compounds are petroleum system waxes.

(15) said -- low-molecular -- an organic compound -- weight -- said -- a macromolecule -- a matrix -- the sum total -- weight -- 0.2 - 2.5 -- a time -- it is -- the above -- (-- one --) - (-- 14 --) -- either -- an organic positive thermistor .

(16) One organic positive thermistor of above-mentioned (1) - (15) with which the conductive particle which has the projection of said letter of a spike stands in a row in the shape of a chain.

(17) said -- a macromolecule -- a matrix -- said -- low-molecular -- an organic compound -- and -- said -- a spike -- \*\* -- a projection -- having -- conductivity -- a particle -- mixture -- a vinyl group -- or (meta) -- acryloyl -- a radical -- an alkoxy group -- having -- a silane -- a system -- a coupling agent -- bridge formation -- processing -- having carried out -- the above -- (-- one --) - (-- 16 --) -- either -- an organic positive thermistor .

(18) The organic positive thermistor of the above (17) said whose silane system coupling agent is vinyltrimetoxysilane or vinyltriethoxysilane.

(19) One organic positive thermistor of above-mentioned (1) - (18) whose operating temperature is 100 degrees C or less.

[0017]

[Function] The organic positive thermistor of this invention contains the conductive particle which has the projection of at least two sorts of macromolecule matrices, a low-molecular organic compound, and the letter of a spike. As a macromolecule matrix, at least two sorts of thermoplastic macromolecule matrices from which the melting point differs are used. Or at least one sort of thermoplastic macromolecule matrices and at least one sort of thermosetting macromolecule matrices are used.

[0018] In this invention, since the conductive particle which has the projection of the letter of a spike is used, tunnel current becomes easy to flow with the configuration, and low room temperature resistance is obtained as compared with a spherical conductive particle. Moreover, since it is large as compared with what has spherical spacing between conductive particles, a bigger resistance change is obtained at the time of actuation.

[0019] Moreover, a low-molecular organic compound is made to contain, and since the PTC property that resistance increases with a temperature rise by fusion of this low-molecular organic compound is made to discover, compared with the case where a thermoplastic macromolecule is used as a working substance, the hysteresis of a temperature-system head curve becomes small. Moreover, operating

temperature can be easily adjusted by using the low-molecular organic compound with which the melting points differ compared with the case where operating temperature is adjusted using melting point change of a macromolecule. And in this invention, the melting point can make still more preferably 40-200 degrees C of 200 degrees C or less of operating temperature 100 degrees C or less by using a 40-100-degree C low-molecular organic compound for a working substance still more preferably. Moreover, the case where a thermosetting macromolecule is used as a working substance is differed from, and the standup of the resistance at the time of actuation is steep.

[0020] Furthermore, in this invention, at least two sorts of macromolecule matrices are used. With the configuration of only a low-molecular organic compound and a conductive particle, as above-mentioned, since the melt viscosity of a low-molecular organic compound is low, if it operates, the configuration of a component cannot be maintained. By using a macromolecule matrix, floating by fusion of the low-molecular organic compound at the time of actuation, deformation of a component, etc. can be prevented. Moreover, property stability will improve dramatically, low room temperature resistance and the big resistance change at the time of actuation will be stabilized, and the thermoplastic macromolecule matrix from which two or more sorts of melting points specifically differ a macromolecule matrix will be maintained over a long period of time, if two or more sorts or one or more sorts of thermoplastic macromolecule matrices and one or more sorts of thermosetting macromolecule matrices are used. Especially, the effectiveness is remarkable in a high-humidity/temperature accelerated test or an intermittence load test.

[0021] In this invention, although the big resistance change at the time of actuation has been obtained using a big cubical expansion accompanying fusion of a low-molecular organic compound, without a macromolecule matrix, since the melt viscosity of a low-molecular organic compound is very low, it will flow easily, and actuation will also deform a component greatly once. Therefore, or it has the melting point higher than a low-molecular organic compound, a low-molecular organic compound is distributed to an insoluble and infusible crosslinked polymer matrix, and heat deformation is controlled.

[0022] Here, the electrical characteristics of a component are greatly influenced by the thermal physical properties of a macromolecule matrix. For example, even if low room temperature resistance and a big resistance change are obtained by the system using high density polyethylene suitable as a high-melting thermoplastic giant-molecule matrix, a low-molecular organic compound, and a conductive particle and it repeats actuation in this invention, the room temperature resistance is maintained while it has been low. However, when this thing is further heated after resistance increases, it shows the NTC phenomenon in which resistance decreases with a temperature rise. Moreover, at the time of cooling, resistance decreases from temperature higher than the melting point of a low-molecular organic compound, and the hysteresis of a temperature-system head curve is large. Especially the thing that resistance returns at temperature higher than laying temperature can become a big problem when using as a protection component. A NTC phenomenon is a phenomenon seen also by the system which used the thermoplastic macromolecule and the conductive particle, and by continuing passing the aftercurrent which resistance increased, a conductive particle carries out a rearrangement in the matrix of a melting condition, and is considered that resistance decreases. It is considered the reason same as resistance decreasing from temperature higher than the operating temperature at the time of heating at the time of cooling. Although the low-molecular organic compound is distributed to high density polyethylene, if a low-molecular organic compound fuses at the time of actuation, since the viscosity is low, it will be thought that the rearrangement of the conductive particle which was being distributed to the low-molecular organic compound may happen easily.

[0023] On the other hand, by the system using the polyolefine, for example, the low density polyethylene etc., the low-molecular organic compound, and the conductive particle of the low-melt point point comparatively near the melting point of a low-molecular organic compound, if actuation is repeated, the remarkable increment in room temperature resistance will be seen. At the time of the actuation which a low-molecular organic compound dissolves, since a low-molecular organic compound and the melting point are near, the polyolefine of a low-melt point point will be fused in part. Low-melt point point polyolefine has the long time amount which crystallization takes as compared with the

homopolymer which does not contain a side chain, including a side chain since it is a copolymer.

Therefore, since the whole system will remain could not crystallize enough but expanding, including an amorphous part mostly if it solidifies once fusing, if actuation is repeated, it will be thought that room temperature resistance increases gradually.

[0024] this invention persons used together two or more sorts of thermoplastic macromolecule matrices from which the melting point differs, or it is using together one or more sorts of thermoplastic macromolecule matrices, and one or more sorts of thermosetting macromolecule matrices, and found out that the above-mentioned fault, i.e., the NTC phenomenon after resistance buildup, the hysteresis of a temperature-system head curve, and unstable room temperature resistance were improved substantially, and resulted in invention of the organic positive thermistor of this invention excellent in a property and its stability. In order that the thermoplastic macromolecule matrix with the low-melt point point comparatively near the melting point of a low-molecular organic compound may begin fusion immediately after a low-molecular organic compound fuses, the viscosity of a melting component becomes high, and the rearrangement of a conductive particle is controlled, consequently it is thought that the NTC phenomenon after resistance buildup and the hysteresis of a temperature-system head curve become small. Moreover, it is thought that it is stabilized over a long period of time, and low room temperature resistance is obtained by using a high-melting thermoplastic macromolecule matrix or a thermosetting high-melting macromolecule matrix since it is controlled that the whole system expands.

[0025] In addition, the self-temperature control heating element using the organic positive thermistor and this which used two or more sorts of thermoplastic macromolecule matrices for each official report, such as JP,59-102940,A, JP,58-58793,B, 62-25694, JP,54-16697,A, JP,4-37557,B, 3-67322, JP,62-29085,A, 62-181347, 63-307684 (patent number No. 2586486), JP,8-12791,B, and JP,4-306582,A, etc. is indicated. However, in the above-mentioned official report, using a low-molecular organic compound is not suggested at all. Since these things do not use the low-molecular organic compound for a working substance unlike this invention, its point of a hysteresis is inadequate and they are not suitable for an application like especially a thermo sensor. Moreover, a NTC phenomenon is seen after resistance buildup. And carbon black etc. is used as a conductive particle and low room temperature resistance and big resistance rate of change are not reconciled. Although it is indicated by JP,59-102940,A that it excels in the resistance stability over a long period of time, and the property change by repeat electric charging is small, room temperature resistance is high, there is no publication of resistance rate of change, and the stability by the repeat electric charging is not indicated, either. Moreover, other things have property stability, such as operating temperature, initial (room temperature) resistance, and resistance rate of change, especially the low property stability in a high-humidity/temperature trial or an intermittence load test compared with the thing of this invention.

[0026]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The organic positive thermistor of this invention contains preferably the conductive particle which has the projection of at least two sorts of thermoplastic macromolecule matrices from which the melting point differs, the low-molecular organic compound whose melting point is 40-200 degrees C, and the letter of a spike. On these descriptions, the termination temperature of the endoergic peak in a differential scanning calorimetry (DSC) is called melting point.

[0027] Although crystallinity or amorphism nature can also be used for a thermoplastic macromolecule matrix and it is not restricted especially, since a good property will be acquired if polyolefine (a copolymer is included) is used, it is desirable.

[0028] As a thermoplastic giant-molecule matrix used for this invention, it is i polyolefine (for example, polyethylene).

ii) One sort or two sorts or more of olefins (for example, ethylene, a propylene), the copolymer (for example, an ethylene-vinyl acetate copolymer --) which consisted of monomeric units guided from the olefin nature partial saturation monomer containing one sort or two sorts or more of polar groups an ethylene-acrylic-acid copolymer and an iii halogen system polymer (for example, polyvinylidene



fluoride --) Fluorine system polymers, such as polytetrafluoroethylene, poly hexafluoropropylene, and these copolymers, A polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, a chlorination polyvinyl chloride, chlorinated polyethylene, Chlorine-based polymers, such as chlorination polypropylene and these copolymers, iv) A polyamide (for example, 12-nylon), v polystyrene, vi polyacrylonitrile, vii) Thermoplastic elastomer, viii polyethylene oxide, polypropylene oxide, polyacetal, ix thermoplasticity denaturation cellulose, x polysulfones, xi polyethylacrylate, poly methyl (meta) acrylate, etc. are mentioned. Specifically High-density-polyethylene [(product made from the Mitsui petrochemistry), for example, trade name high ZEKKUSU 2100JP, ], such as a trade name Marlex6003 (made in Philips), and a trade name HY540 (Japan Polychem make), and low-density-polyethylene [-- for example ], such as a trade name LC 500 (Japan Polychem make) and trade name DYNH-1 (made in Union Carbide), and medium-density-polyethylene [-- for example ], such as trade name 2604M (gulf company make), and ethylene-ethyl acrylate copolymer [-- for example ], such as a trade name DPD 6169 (made in Union Carbide), and ethylene-vinyl acetate copolymer [-- for example ], such as a trade name LV 241 (Japan Polychem make), and ethylene-acrylic-acid copolymer [-- for example ], such as a trade name EAA455 (Dow Chemical Co. make), and ionomer [-- for example trade name yes --], such as milan 1555 (made in [ DEYUPON poly chemical company ] Mitsui), and polyvinylidene fluoride [-- for example ], such as a trade name Kynar461 (Elf Atochem make), a vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer [the for example, trade name KynarADS (Elf Atochem make) etc.], etc. are mentioned.

[0029] As for the weight average molecular weight Mw of such a thermoplastic macromolecule, it is desirable that it is 10,000 to about 5 million.

[0030] In this invention, two or more sorts of these thermoplastic macromolecules are used.

[0031] The thing high 20-30 degrees C of especially the melting point of what has the lowest melting point (it is called the thermoplastic macromolecule of a low-melt point point) is more desirable than the melting point of a low-molecular organic compound 15 degrees C or more among thermoplastic macromolecules. If the melting point of a low-melt point point heat plasticity macromolecule is higher than this, since it will be hard to fuse a macromolecule at the time of melting of a low-molecular organic compound, there is an inclination for the effectiveness of viscosity lifting of a melting component to become low. When the melting point of a low-melt point point heat plasticity macromolecule is lower than this, there is an inclination for rapid lifting of resistance by fusion of a low-molecular organic compound to become blunt. The thing high 40-110 degrees C of especially the melting point of a high-melting thermoplastic macromolecule matrix (the thing of the thermoplastic macromolecule except what has the lowest melting point is said) is more desirable than the melting point of a low-molecular organic compound 30 degrees C or more. If the melting point of a high-melting thermoplasticity macromolecule is higher than this, since kneading temperature becomes high, the heat deterioration of a low-molecular organic compound may happen. When the melting point of a high-melting thermoplasticity macromolecule is lower than this, there is an inclination it to become difficult to prevent floating by fusion of the low-molecular organic compound at the time of actuation, deformation of an element assembly, etc. As for especially the difference of the melting point of a low-melt point point heat plasticity macromolecule, and the melting point of a high-melting thermoplasticity macromolecule, it is desirable that it is 20-50 degrees C 20 degrees C or more. Moreover, as for the melting point of the thermoplastic macromolecule matrix of a low-melt point point, it is usually desirable that it is 60-130 degrees C. As for the melting point of a high-melting thermoplastic macromolecule matrix, it is usually especially preferably desirable that it is 80-150 degrees C 80-200 degrees C.

[0032] Moreover, as for the melt flow rate (MFR) defined by ASTM D1238 of the thermoplastic macromolecule matrix of a low-melt point point, it is especially desirable 1-20g / that they are 1-10g / 10min 10 min. In order to make high viscosity of a melting component when MFR uses the macromolecule of 1-20g / 10min, in case a low-molecular organic compound fuses (at the time of actuation) and to control the rearrangement of a conductive particle, the effectiveness of property stabilization is large. When MFR is larger than this, it becomes difficult to make sufficiently high viscosity of the melting component at the time of melting of a low-molecular organic compound, and

there is an inclination for the distributed condition of a macromolecule matrix, a low-molecular organic compound, and a conductive particle etc. to become easy to change. If MFR is smaller than this, the viscosity of the melting component at the time of melting of a low-molecular organic compound will become high too much, the effectiveness of this invention will be lost, and also there is an inclination for distribution of a macromolecule matrix, a low-molecular organic compound, and a conductive particle to become difficult.

[0033] As a thermoplastic giant-molecule matrix of a low-melt point point, olefin system copolymers, such as low density polyethylene, an ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene-acrylic-acid copolymer, polyethylacrylate, and poly methyl (meta) acrylate, are desirable, and low density polyethylene is especially desirable also in a low-density-polyethylene and ethylene-vinyl acetate copolymer and an ethylene-acrylic-acid copolymer.

[0034] Since it has the suitable melting point and melt viscosity as a high-melting thermoplastic giant-molecule matrix, especially the thing for which high density polyethylene is used is desirable.

[0035] the melt flow rate (MFR) defined by ASTM D1238 of high density polyethylene -- 3.0 -- especially 1.5g / 10 min or less are desirable g/10 or less min. If MFR is higher than this, the inclination for melt viscosity to be too low and to be inferior to the stability of a property will be seen. Although there is especially no minimum of MFR, they are usually 0.1g / 10min extent.

[0036] A consistency calls the thing of 0.910 - 0.929 g/cm<sup>3</sup> low density polyethylene, and the thing of three or more [ 0.942g //cm ] calls it high density polyethylene. Low density polyethylene is manufactured with a high pressure process, i.e., the high voltage radical polymerization method of 1000 or more atmospheric pressures, and includes long-chain branching besides short-chain branches, such as ethylene. High density polyethylene is manufactured by coordinated anionic polymerization using a transition metal catalyst under the inside of dozens of or less atmospheric pressures, and low voltage, and is a straight chain-like.

[0037] Although three or more sorts of thermoplastic macromolecule matrices from which the melting point differs may be used together in this invention, it is desirable the low density polyethylene of the high density polyethylene of g/10 or less min, and 1-20g of MFR3.0MFRs and 10min, an olefin system copolymer, and to use low density polyethylene preferably.

[0038] As for the weight ratio of a high-melting thermoplastic macromolecule matrix and the thermoplastic macromolecule matrix of a low-melt point point, i.e., the weight ratio of the thermoplastic macromolecule matrix and what has the lowest melting point except what has the lowest melting point, it is desirable 1:4-9:1, and that it is especially 1:3-8:1. When there are more low-melt point point heat plasticity macromolecule matrices than this, there is an inclination for the stability of initial resistance to fall. When there are few low-melt point point heat plasticity macromolecule matrices than this, the NTC phenomenon after the increment in resistance is seen, or there is an inclination for the hysteresis of a temperature-system head curve to become large.

[0039] Or the organic positive thermistor of this invention contains preferably the conductive particle which has the projection of at least one sort of thermoplastic macromolecule matrices, at least one sort of thermosetting macromolecule matrices, the low-molecular organic compound whose melting point is 40-200 degrees C, and the letter of a spike.

[0040] About a thermoplastic macromolecule, it is the same as that of what was explained when at least two sorts of thermoplastic macromolecules with which the melting points differ as a matrix were used, and the same thing as the thermoplastic macromolecule of a low-melt point point is desirable. That is, the thing high 20-30 degrees C of especially the melting point of a thermoplastic macromolecule is more desirable than the melting point of a low-molecular organic compound 15 degrees C or more, and, as for the melt flow rate (MFR) defined by ASTM D1238 of a thermoplastic macromolecule matrix, it is especially desirable 1-20g / that they are 1-10g / 10min 10 min. As a thermoplastic giant-molecule matrix, olefin system copolymers, such as low density polyethylene, an ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene-acrylic-acid copolymer, polyethylacrylate, and poly methyl (meta) acrylate, are desirable, and low density polyethylene is especially desirable also in a low-density-polyethylene and ethylene-vinyl acetate copolymer and an ethylene-acrylic-acid copolymer.

[0041] In this case, although beyond the thermoplastic macromolecule Matrix 2 kind with which the melting points differ may be used together, it is desirable the low density polyethylene of 1-20g of MFRs and 10min, an olefin system copolymer, and to use only low density polyethylene preferably.

[0042] Especially as a thermosetting macromolecule matrix, although not restricted, an epoxy resin, an unsaturated polyester resin, polyimide, polyurethane, phenol resin, and silicone resin are used preferably.

[0043] An epoxy resin hardens the oligomer (from 100 molecular weight to 10,000 (about)) which has a reactant epoxy group in an end with various curing agents (bridge formation), and is classified into the glycidyl ether mold represented by bisphenol A, a glycidyl ester mold, a glycidyl amine mold, and an alicycle mold. Depending on an application, the polyfunctional epoxy resin of three or more organic functions can also be used. It is desirable to use the bisphenol A mold in these in this invention also in a glycidyl ether mold. As for the weight per epoxy equivalent of the epoxy resin to be used, 100 to about 500 are desirable. A curing agent is classified into a polyaddition mold, a catalyst mold, and a condensation mold according to a reaction mechanism. The curing agent itself adds a polyaddition mold to an epoxy group or a hydroxyl group, and it has polyamine, an acid anhydride, polyphenol, the poly mercaptan, isocyanate, etc. A catalyst mold serves as a polymerization catalyst of epoxy groups, and has tertiary amine, imidazole derivatives, etc. A condensation mold is hardened by condensation with a hydroxyl group, and has phenol resin, melamine resin, etc. It is desirable to use a polyaddition mold especially a polyamine system, and an acid anhydride as a curing agent of the bisphenol A mold epoxy resin in this invention. What is necessary is just to decide hardening conditions suitably.

[0044] Such an epoxy resin and the curing agent are marketed, for example, have Araldite by Epicoat (resin) by the oil-ized shell epoxy company, the epicure, the EPO mate (curing agent), and Ciba-Geigy etc.

[0045] An unsaturated polyester resin is what was dissolved in the vinyl monomer which commits bridge formation by the polyester (about 1000 to 5000 molecular weight) which mainly made the subject a partial saturation dibasic acid or a dibasic acid, and polyhydric alcohol, stiffens organic peroxide, such as a benzoyl peroxide, as a polymerization initiator, and is obtained. A polymerization promotor may be used together and hardened if needed. As a raw material of the unsaturated polyester used by this invention, as a partial saturation dibasic acid, a maleic anhydride and a fumaric acid are desirable, phthalic anhydride, isophthalic acid, and a terephthalic acid are desirable as a dibasic acid, and propylene glycol and ethylene glycol are desirable as polyhydric alcohol. As a vinyl monomer, styrene, diallyl phthalate, and vinyltoluene are desirable. Although what is necessary is just to decide the loadings of a vinyl monomer suitably, it is usually about 1.0-3.0 mols to one mol of fumaric-acid residue. Moreover, well-known polymerization inhibitor, such as quinones and hydroquinones, is added for the gelation prevention in a synthetic process, accommodation of a hardening property, etc. What is necessary is just to decide hardening conditions suitably.

[0046] Such an unsaturated polyester resin is marketed, for example, has the NIPPON SHOKUBAI EPO rack, the Hitachi Chemical poly set, Dainippon Ink & Chemicals Pori Wright, etc.

[0047] Although polyimide is divided roughly into a condensation mold and an addition mold by the manufacture approach, its bismaleimide mold polyimide of addition polymerization mold polyimide is desirable. Bismaleimide mold polyimide can be hardened using a reaction with homopolymerization and other unsaturated bonds, a Michael addition reaction with aromatic amine, or the Diels-Alder reaction of dienes. The bismaleimide system polyimide resin obtained by the addition reaction of bismaleimide and aromatic series diamines especially in this invention is desirable. Diamino diphenylmethane etc. is mentioned as aromatic series diamines. What is necessary is just to decide the composition / hardening condition suitably.

[0048] Such polyimide is marketed, for example, has IMIDAROI by Toshiba Chemical CORP., Ciba-Geigy KERUIMIDO, etc.

[0049] Polyurethane is obtained by the polyaddition reaction of the poly isocyanate and polyol. As poly isocyanate, although there are an aromatic series system and an aliphatic series system, an aromatic series system is desirable and 2 and 4- or 2, 6-tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate,

naphthalene diisocyanate, etc. are used preferably. A polypropylene glycol is desirable although there are polyether polyols, such as a polypropylene glycol, polyester polyol, acrylic polyol, etc. as polyol. For a catalyst, although an amine system (a tertiary amine system and amine salts, such as triethylenediamine) is sufficient, it is desirable to use organic metal systems, such as dibutyltin dilaurate and stannous octoate. In addition, cross linking agents, such as polyhydric alcohol and a multiple-valued amine, etc. may be used together as a subsidiary material. What is necessary is just to decide composition / hardening conditions suitably.

[0050] Such polyurethane is marketed, for example, has Sumi Joule by the Sumitomo Bayer urethane company, NP series by Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., coronate by the Japanese polyurethane company, etc.

[0051] Phenol resin makes a phenol and aldehydes, such as formaldehyde, react, is obtained, and is divided roughly into a novolak mold and a resol mold by synthetic conditions. The novolak mold generated under an acid catalyst is hardened by heating with cross linking agents, such as a hexamethylenetetramine, and the resol mold generated under a basic catalyst is hardened under heating or acid-catalyst existence by independent [ its ]. Whichever may be used in this invention. What is necessary is just to decide composition / hardening conditions suitably.

[0052] Such phenol resin is marketed, for example, has a stand light by Sumi Cong by Sumitomo Bakelite Co., Ltd., and Hitachi Chemical, TEKORAITO by Toshiba Chemical CORP., etc.

[0053] Silicone resin consists of a repeat of siloxane association, and has silicone rubber of the condensation in which each denaturation silicone resin, such as the silicone resin mainly obtained from hydrolysis and the polycondensation of an ORUGANO halo silane and alkyd denaturation, polyester denaturation, acrylic denaturation, epoxy denaturation, phenol denaturation, urethane denaturation, and melamine denaturation, the silicone rubber which constructed the bridge with organic peroxide etc. in linear poly dimethylsiloxane or its copolymer, and room temperature curing (RTV) are possible, and an addition mold etc.

[0054] Such silicone resin is marketed, for example, has the product made from the Shin-etsu chemistry, the Toray Industries Dow Corning make, various Toshiba Silicone silicone rubber, silicone resin, etc.

[0055] Although the resin made from heat curing to be used can be suitably chosen according to the desired engine performance and an application, it is desirable to use an epoxy resin and an unsaturated polyester resin especially. Moreover, you may be the polymerization object made to react mutually using two or more sorts.

[0056] As for the weight ratio of a thermosetting macromolecule matrix and a thermoplastic macromolecule matrix, it is desirable 1:4-9:1, and that it is especially 1:3-8:1. When there are more thermoplastic macromolecule matrices than this, there is an inclination for the stability of initial resistance to fall. When there are few thermoplastic macromolecule matrices than this, there is an inclination for the stability under high-humidity/temperature to worsen.

[0057] Although it is desirable to consist of above thermoplastics (for the bridge to be constructed) and thermosetting resin as for a macromolecule matrix, the elastomer may be included depending on the case.

[0058] Although there will be especially no limit if the low-molecular organic compound used for this invention is the crystalline substance of 200-800 still more preferably [ molecular weight is desirable to about 2000, and ] to about 1000, what is a solid-state in ordinary temperature (temperature of about 25 degrees C) is desirable.

[0059] As a low-molecular organic compound, there are waxes (specifically petroleum system waxes, such as paraffin wax and a micro crystallin wax, a vegetable system wax, an animal system wax, a natural wax like a mineral system wax, etc.), fats and oils (what is specifically called a fat or solid-state fat), etc. The component of a wax or fats and oils A hydrocarbon (-- concrete -- the straight chain hydrocarbon of a with a carbon numbers of 22 or more alkane system etc. --) -- a fatty acid (-- concrete - - the fatty acid of the straight chain hydrocarbon of a with a carbon numbers of 12 or more alkane system etc. --) -- fatty acid ester The methyl ester of the saturated fatty acid specifically obtained from with a carbon numbers of 20 or more saturated fatty acid and lower alcohol, such as methyl alcohol, etc.

and (fatty-acid) amides (-- concrete -- unsaturated fatty acid amides, such as oleic amide and an erucic-acid amide, etc. --), although it is fatty amine (specifically with a carbon numbers of 16 or more aliphatic series primary amine), higher alcohol (specifically with a carbon numbers of 16 or more n-alkyl alcohol), chloroparaffin, etc. It is independent, or these very thing can be used together and can be used as a low-molecular organic compound. What is necessary is just to choose a low-molecular organic compound suitably in consideration of the polarity of a macromolecule matrix, in order to make distribution of each component good. As a low-molecular organic compound, a petroleum system wax is desirable.

[0060] These low-molecular organic compounds are marketed and a commercial item can be used for them as it is.

[0061] Since operating temperature aims at the thermistor which is 100 degrees C or less still more preferably 200 degrees C or less preferably in this invention, it is desirable that the melting point mp uses what is 40-100 degrees C still more preferably 40-200 degrees C as a low-molecular organic compound. As such a thing, it is paraffin wax (for example, 49-52 degree C of tetracosane C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>;mp (s)). Hexa thoria KONTAN C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>;mp73 degree C, trade name HNP-10(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp75 degree C, Micro crystallin waxes, such as HNP-3(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp66 degree C for example, trade name Hi-Mic-1080(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp -- 83 degree C Hi-Mic-1045(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp70 degree C, Hi-Mic2045(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp64 degree C, Hi-Mic3090(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp89 degree C, SERATTA 104(Nippon Oil purification company make);mp96 degree C, 155 micro wax (the Nippon Oil purification company make); mp70 degree C etc., a fatty acid (for example, behenic acid (Nippon Fine Chemical make);mp81 degree C and stearic acid (Nippon Fine Chemical make);mp -- 72 degree C) Palmitic acid (Nippon Fine Chemical make); mp64 degree C etc. has fatty acid ester (for example, arachin acid methyl ester (made in formation [ Tokyo ]);mp48 degree C etc.), a fatty-acid amide (for example, oleic amide (Nippon Fine Chemical make);mp76 degree C), etc. Moreover, there are polyethylene wax (for example, trade name Mitsui yes wax 110(Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make);mp100 degree C), octadecanamide (mp109 degree C), a behenic acid amide (mp111 degree C), a N-N'-ethylene screw lauric-acid amide (mp157 degree C), N-N'- dioleoyl adipic-acid amide (mp119 degree C) and N-N'-hexa methylenebis-12-hydroxy octadecanamide (mp140 degree C), etc. Moreover, what mixed the micro crystallin wax in the combination wax which blended resin with paraffin wax, or this combination wax, and made the melting point 40-200 degrees C can be used preferably.

[0062] One sort or two sorts or more can be chosen and used for a low-molecular organic compound with operating temperature etc.

[0063] As for especially the weight of a low-molecular organic compound, it is desirable that it is 0.2 to 2.5 times the sum total weight of a macromolecule matrix (a curing agent etc. is included) of this 0.2 to 4 times. If this mixing ratio becomes small and the amount of a low-molecular organic compound decreases, resistance rate of change will become that it is sufficiently hard to be obtained. If a mixing ratio becomes large reversely and the amount of a low-molecular organic compound increases, in case a low molecular weight compound fuses, an element assembly will deform greatly, and also mixing with a conductive particle becomes difficult.

[0064] The organic positive thermistor of this invention is a differential scanning calorimetry (DSC), and an endoergic peak is seen to near the melting point of each thermoplastic macromolecule matrix and near the melting point of a low-molecular organic compound. [ which were used ] It is thought that it is having sea island structure in which a high-melting thermoplasticity macromolecule matrix, a low-melt point point heat plasticity macromolecule matrix, a low-molecular organic compound, or a thermosetting macromolecule matrix, a thermoplastic macromolecule matrix and a low-molecular organic compound distributes independently, and exists by this.

[0065] The conductive particle which has the projection of the letter of a spike used for this invention is formed from one piece and a primary particle with the projection with one sharp piece, and the projection of the letter of a spike of the shape of \*\*\*\* of the height of 1 / 3 - 1/50 of particle size recognizes [ the particle ] two or more (usually 10-500 pieces) existence at one particle. The

construction material has a metal, especially desirable nickel, etc.

[0066] Although one piece and one piece may be the fine particles which exist according to an individual, as for such a conductive particle, it is desirable that about 10-1000 primary particles stand in a row in the shape of a chain, and form the aggregated particle. A primary particle may exist in a chain-like thing in part. As a former example, there is spherical nickel powder with the projection of the letter of a spike, and it is a trade name INCO. Type It is marketed as 123 nickel powder (parakeet company make), and the mean particle diameter is 3-7 micrometers. Extent and an apparent consistency are about three 1.8 - 2.7 g/cm, and specific surface area is about [ 0.34-0.44m ] 2/g.

[0067] Moreover, as an example of the latter used preferably, there is filament-like nickel powder and it is a trade name INCO. Type It is marketed as 210, 255, 270, and 287 nickel powder (parakeet company make), among these is INCO. Type 255 and 287 are desirable. And the mean particle diameter of the primary particle is 0.1 micrometers preferably. It is or more 0.5 4.0-micrometer or less extent more preferably above. Among these, 1.0 or more micrometers [ 4.0 ] or less are the most desirable, and the mean particle diameter of a primary particle is the mean particle diameter of 0.1 micrometers to this. A less than 1.0-micrometer thing may be mixed 50 or less % of the weight above. Moreover, an apparent consistency is about three 0.3 - 1.0 g/cm, and specific surface area is about [ 0.4-2.5m ] 2/g.

[0068] In addition, the mean diameter in this case is measured by the fish subsieve method.

[0069] Such a conductive particle is indicated by JP,5-47503,A and the U.S. Pat. No. 5378407 description.

[0070] moreover, auxiliary as a conductive particle for giving the conductivity other than the conductive particle which has the projection of the letter of a spike Carbon black, graphite, a carbon fiber, metallic-coating carbon black, Carbon system conductivity particles, such as graphite-ized carbon black and a metallic-coating carbon fiber, Metal particles, such as the shape of a globular shape and a flake, and fibrous, dissimilar metal coat metal particles (silver coat nickel etc.), tungsten carbide, titanium nitride, zirconium nitride, titanium carbide, titanium boride, and silicification -- the conductive potassium titanate whisker indicated by ceramic system conductivity particles, such as molybdenum, and JP,8-31554,A, and the 9-27383 official report may be added. As for such a conductive particle, it is desirable to carry out to 25 or less % of the weight which has the projection of the letter of a spike of a conductive particle.

[0071] As for the weight of a conductive particle, it is desirable that it is 1.5 to 5 times the sum total weight (sum total weight of the organic component containing a curing agent etc.) of a macromolecule matrix and a low-molecular organic compound. If this mixing ratio becomes small and the amount of a conductive particle decreases, it becomes impossible to make sufficiently low room temperature resistance at the time of un-operating. If the amount of a conductive particle increases reversely, big resistance rate of change will become is hard to be acquired, and the property by which uniform mixing became difficult and was stabilized will become is hard to be acquired.

[0072] Next, the manufacture approach of the organic positive thermistor of this invention is explained. That what is necessary is just to carry out by the well-known approach, kneading with a thermoplastic macromolecule matrix, a low-molecular organic compound, and a conductive particle is the temperature more than the melting point of a thermoplastic macromolecule matrix with the highest melting point, and desirable temperature higher 5-40 degrees C than the melting point, and should just carry out grade kneading for 5 - 90 minutes with a mill, a roll, etc. Moreover, a thermoplastic macromolecule and a low-molecular organic compound may be beforehand dissolved in melting mixing or a solvent, and you may mix. What is necessary is just to distribute a thermoplastic macromolecule matrix and a remaining low-molecular organic compound, and a conductive remaining particle in this solution using the solvent which one or more sorts of a thermoplastic macromolecule matrix and a low-molecular organic compound dissolve, when mixing a thermoplastic macromolecule matrix, a low-molecular organic compound, and a conductive particle with a solution method.

[0073] A kneading object carries out press molding at the sheet configuration of predetermined thickness. What is necessary is just to perform molding with the pouring-in method, an extrusion process, etc. After molding, bridge formation processing may be performed if needed. Although the

bridge formation approach has radiation-induced crosslinking, the chemistry bridge formation by organic peroxide, the water bridge formation that graft-izes a silane system coupling agent and carries out the condensation reaction of the silanol group, it is desirable to perform water bridge formation. Thermocompression bonding of the metal electrodes, such as Cu and nickel, is carried out to the last, or a conductive paste etc. is applied and it considers as a thermistor component. Moreover, press molding and electrode formation may be performed simultaneously.

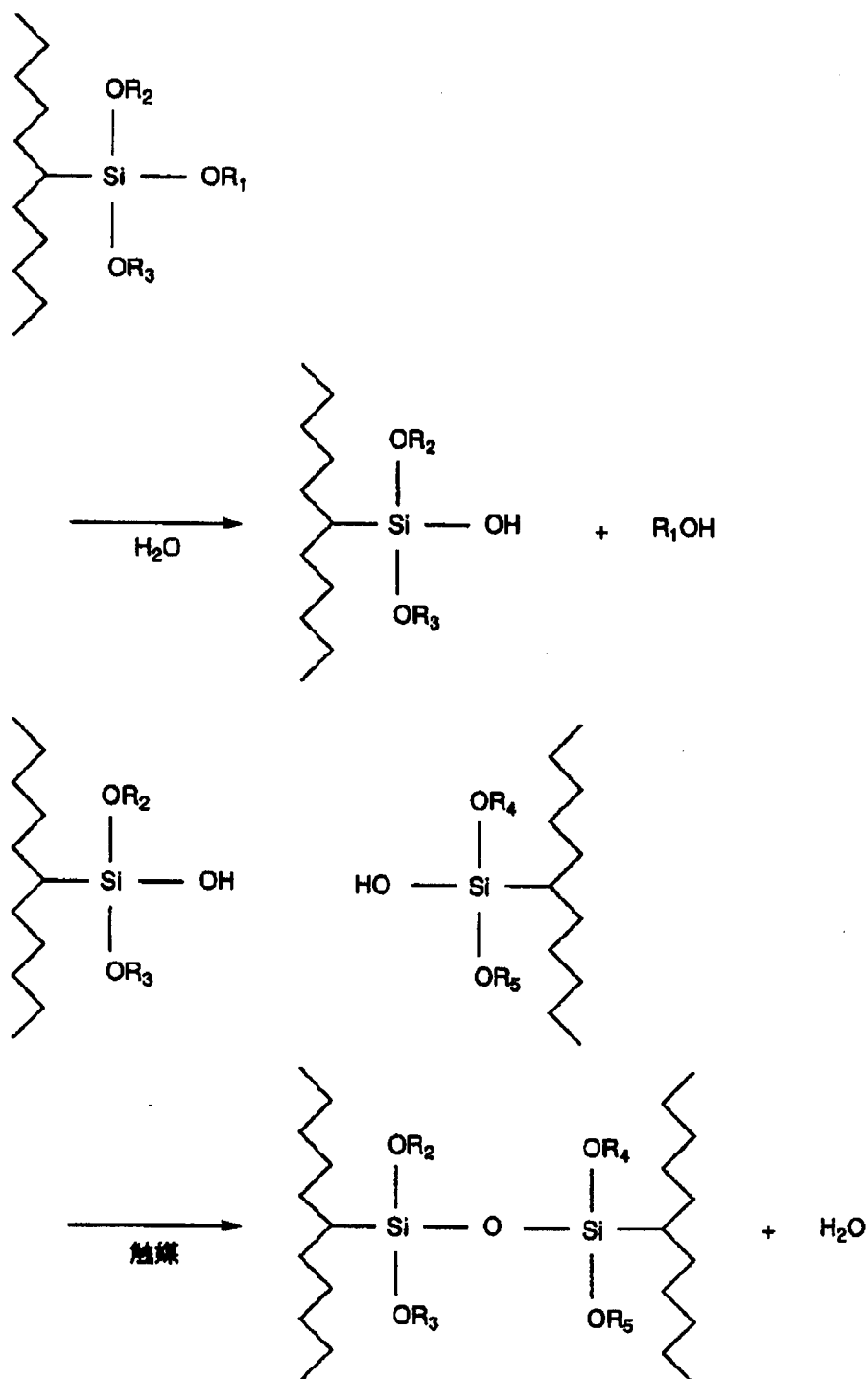
[0074] It is desirable to carry out bridge formation processing of the mixture of a thermoplastic giant-molecule matrix, a low-molecular organic compound, and a conductive particle in this invention by the silane system coupling agent which has a vinyl group or (meta) an acryloyl radical, and an alkoxy group. Thereby, the property stability at the time of repeat actuation improves remarkably at the time of preservation.

[0075] By making a macromolecule matrix and a low-molecular organic compound into the structure of cross linkage, a configuration is held by the macromolecule matrix, condensation of the low-molecular organic compound which repeats melting-coagulation at the time of actuation, and a segregation are controlled, and it is thought that the property stability of an organic positive thermistor improves. Moreover, a coupling agent forms a chemical bond not only between bridge formation of the above-mentioned organic matrix but between organic - inorganic materials, and is considered that big effectiveness is shown in refining of the interface. By processing a macromolecule matrix, a low-molecular organic compound, and the mixture of a conductive particle by the silane system coupling agent, the interface of a macromolecule matrix-conductivity particle, the interface of a low-molecular organic compound-conductivity particle, the interface of a macromolecule matrix-metal electrode, the interface of a low-molecular organic compound-metal electrode, and the interface of a low-melt point point macromolecule matrix-high-melting macromolecule matrix are strengthened, and it is thought that it has contributed to the improvement in stability of a property further.

[0076] In this invention, a coupling agent is graft-ized by a macromolecule matrix and the low-molecular organic compound through the radical which has a carbonaceous double bond ( $C=C$ ), and a bridge is constructed over it by dealcoholization and dehydration condensation under existence of water after that. The reaction formula is shown below.

[0077]

[Formula 1]



[0078] A silane system coupling agent can be condensed by dealcoholization and dehydration, and has in a molecule an inorganic oxide, the alkoxy group in which a chemical bond is possible, and the vinyl group or (meta) acryloyl radical which carries out a chemical bond to an organic material with compatibility. As a silane system coupling agent, C=C joint content trialkoxysilane is desirable.

[0079] The direction of an alkoxy group with few carbon numbers is desirable, and a methoxy group and especially its ethoxy radical are desirable. The radical containing C=C association is a vinyl group or (meta) an acryloyl radical, and its vinyl group is desirable. These radicals may be combined with Si through the chain of carbon numbers 1-3, even if it has combined with direct Si.

[0080] As for a silane system coupling agent, what is a liquid in ordinary temperature is desirable.



[0081] Specifically as a silane system coupling agent, vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, a vinyl tris (beta-methoxyethoxy) silane, gamma-(meta) acryloxypropyltrimethoxysilane, gamma-(meta) acryloxypropyltriethoxysilane, gamma-(meta)acryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-(meta) acryloxypropylmethyldiethoxysilane, etc. are mentioned. Especially, vinyltrimetoxysilane and vinyltriethoxysilane are desirable.

[0082] After dropping 0.1 - 5% of the weight of the silane system coupling agent of the sum total weight of a thermoplastic macromolecule and a low-molecular organic compound into a thermoplastic macromolecule matrix, a low-molecular organic compound, and the kneading object of a conductive particle and often mixing, water bridge formation of the coupling processing is carried out. When a coupling agent is more nearly little than this, the effectiveness of bridge formation processing becomes small, and when abundant, change is no longer looked at by the effectiveness. When using a silane system coupling agent with a vinyl group, it is 5 - 20% of the weight of organic peroxide of coupling agent, 2 [ for example, ], and 2-G (tert-butyl peroxide) butane, dicumyl peroxide, 1, and 1-G tert-butyl peroxide. - Both 3, 3, and 5-trimethylcyclohexane etc. is made to mix, and graft-ization is performed to the organic substance, i.e., a thermoplastic macromolecule and a low-molecular organic compound, through a vinyl group. Addition of a silane system coupling agent is performed after a thermoplastic macromolecule, a low-molecular organic compound, and a conductive particle are enough kneaded by homogeneity.

[0083] And after carrying out press molding of the kneading object, bridge formation processing is performed under existence of water. Specifically, it carries out by dipping a Plastic solid for 6 to 8 hours in warm water, using metal carboxylate, such as a dibutyl tin JIRAU rate, a dioctyl tin JIRAU rate, acetic-acid tin, oct acid tin, and oct acid zinc, as a catalyst. Moreover, a catalyst can be kneaded to a thermistor element assembly and a bridge can also be constructed downward whenever [ high-humidity/temperature ]. As a catalyst, it is desirable to use a dibutyl tin JIRAU rate especially. In order to raise the stability of properties, such as repeat actuation, as for bridge formation temperature, it is desirable to carry out below with the melting point of a low-molecular organic compound. After carrying out bridge formation processing, a Plastic solid is dried, and a thermistor component will be obtained, if thermocompression bonding of the metal electrodes, such as Cu and nickel, is carried out or a conductive paste etc. is applied.

[0084] When using thermosetting resin, it mixing the conductive particle which has the projection of thermoplastics, such as thermosetting resin before hardening of the specified quantity, and a curing agent, a low-molecular organic compound, and the letter of a spike and considers as the shape of a coating dispersedly first. Various agitators, a disperser, a mill, the mill for coatings, etc. are used that mixing and distribution should just be based on a known approach. Vacuum degassing is performed when air bubbles mix during mixing. For preparation of viscosity, various solvents, such as aromatic hydrocarbon, ketones, and alcohols, may be used. What slushes this into metallic foil inter-electrode, such as nickel and copper, or made it the shape of a sheet by spreading of screen-stencil etc. is hardened on the predetermined heat treatment conditions of thermosetting resin. After performing precure at low temperature comparatively at this time, there is also a method of making it an elevated temperature and performing this hardening. Moreover, a conductive paste etc. is applied to what hardened only mixture in the shape of a sheet, and it is good also as an electrode. The acquired sheet Plastic solid is pierced in a desired configuration, and let it be a thermistor component.

[0085] Also in this case, bridge formation processing may be performed if needed.

[0086] Moreover, various additives may be mixed in the organic thermistor of this invention as long as it does not spoil the property of this invention. For example, in order to prevent the heat deterioration of a macromolecule matrix and a low-molecular organic compound, an antioxidant can also be mixed, and phenols, organic sulfur, and FOSU fights (organic phosphorus system) are used.

[0087] Moreover, an inorganic nitride, a magnesium oxide, etc. which are indicated by the silicon nitride indicated by JP,57-12061,A, a silica, an alumina, clay (a mica, talc, etc.), the silicon indicated by JP,7-77161,B, silicon carbide, silicon nitride, beryllia, a selenium, and JP,5-217711,A may be added as a right pyroconductivity additive.

[0088] On the titanium oxide indicated by JP,5-226112,A for the improvement in endurance, ferrous oxide, a zinc oxide, a silica, magnesium oxide, an alumina, chromic oxide, a barium sulfate, a calcium carbonate, a calcium hydroxide, lead oxide, the inorganic solid-state of the high specific inductive capacity indicated by JP,6-68963,A, and a concrete target, barium titanate, strontium titanate, a niobic acid potassium, etc. may be added.

[0089] The boron carbide indicated by JP,4-74383,A for the withstand voltage improvement may be added.

[0090] The hydration titanate-acid alkali indicated by JP,5-74603,A for the improvement on the strength, the titanium oxide indicated by JP,8-17563,A, an iron oxide, a zinc oxide, a silica, etc. may be added.

[0091] the alkali halide indicated by JP,59-10553,B as a crystalline-nucleus agent, melamine resin, the benzoic acid indicated by JP,6-76511,A, a JIBEN zylidene sorbitol, a benzoic-acid metal salt, the talc indicated by JP,7-6864,A, a zeolite, a JIBEN zylidene sorbitol, the sorbitol derivative (gelling agent) indicated by JP,7-263127,A, and asphalt -- phosphoric-acid bis(4-t-butylphenyl) sodium etc. may be added further.

[0092] As an arc accommodation control agent, the alumina indicated by JP,4-28744,B, a magnesia hydrate, the metal hydrate indicated by JP,61-250058,A, silicon carbide, etc. may be added.

[0093] As a metal damage inhibitor, IRUGA NOx MD 1024 (Ciba-Geigy make) indicated by JP,7-6864,A may be added.

[0094] Moreover, the Lynn system compounds, such as 3 oxidization 2 antimony indicated by JP,61-239581,A, an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide indicated by JP,5-74603,A, an organic compound (a polymer is included) containing halogens, such as a 2 and 2-bis(4-hydroxy - 3, 5-dibromo phenyl) propane and polyvinylidene fluoride (PVDF), and ammonium phosphate, etc. may be further added as a flame retarder.

[0095] Besides these, zinc sulfide, basic magnesium carbonate, an aluminum oxide, a calcium silicate, a magnesium silicate, aluminosilicate clay (a mica, talc, a kaolinite, montmorillonite, etc.), glass powder, a glass flake, a glass fiber, a calcium sulfate, etc. may be added.

[0096] As for these additives, it is desirable that it is 25 or less % of the weight of the sum total weight of a macromolecule matrix, a low-molecular organic compound, and a conductive particle.

[0097] The organic positive thermistor of this invention has the low initial resistance at the time of un-operating, it is  $10^{-3}$  -  $10^{-1}$  ohm-cm extent, and its resistance rate of change which lasts from the time of un-operating at the time of actuation is [ the room temperature resistivity has the steep standup of the resistance at the time of actuation, and ] as large as 6 or more figures. Moreover, even if it passes in 80-degree-C80%RH more than 500 hour (Tokyo 20 years or more and Naha ten years or more of humidity life), degradation of the property is slight also by the intermittence load test.

[0098]

[Example] Hereafter, the example of this invention is shown with the example of a comparison, and this invention is explained concretely.

as a <example 1> high-melting thermoplasticity giant-molecule matrix -- high density polyethylene (the Japan Polychem make --) Trade name HY540;MFR1.0g/10min, the melting point of 135 degrees C, as a low-melt point point heat plasticity giant-molecule matrix -- low density polyethylene (the Japan Polychem make --) Trade name LC500;MFR4.0g/10min, the melting point of 106 degrees C, Filament-like nickel powder (the product made from INCO, trade name Type255 nickel powder) was used as a low-molecular organic compound as paraffin wax (the NIPPON SEIRO CO., LTD. make, trade name HNP-10, melting point of 75 degrees C), and a conductive particle. The mean particle diameter of a conductive particle is 2.2-2.8 micrometers. An apparent consistency is 0.5 - 0.65 g/cm<sup>3</sup>, and specific surface area is 0.68m<sup>2</sup>/g.

[0099] The weight ratio of high density polyethylene and low density polyethylene was set to 4:1, the nickel powder of 4 time weight of that sum total weight was added, and this mixture was kneaded for 5 minutes at 150 degrees C among the mill. And the nickel powder of 4 time weight of the paraffin wax of the sum total weight and same weight of high density polyethylene and low density polyethylene and a wax was added further, and it kneaded. And as a silane system coupling agent, as 0.5% of the weight of

the vinyltriethoxysilane (the Shin-Etsu Chemical make, product name KBE 1003) of the sum total weight of the organic substance, and organic peroxide, 2 and 2-G (tert-butyl peroxide) butane (the Kayaku AKZO make, product name Trigonox D-T50) of 20% of the weight of a silane system coupling agent was dropped into the kneading object, and was kneaded for 60 more minutes.

[0100] This kneading object was fabricated at 150 degrees C with the heat press machine with a thickness of 1.1mm in the shape of a sheet. And this sheet was dipped in the 20 % of the weight (made in formation [ Tokyo ]) emulsion water of dibutyl tin JIRAU rates, and bridge formation processing was performed at 65 degrees C for 8 hours.

[0101] It is 30 micrometers in thickness after a vacuum drying and about both sides in this sheet that carried out bridge formation processing. It inserted with nickel foil electrode, nickel foil was stuck to the sheet by pressure at 150 degrees C using the heat press machine, and the cast with a thickness of 1mm was obtained on the whole. And this was pierced to discoid with a diameter of 1cm, and the thermistor component was obtained. The sectional view of this thermistor component is shown in drawing 1 . As shown in drawing 1 , a thermistor component puts the thermistor element assembly 12 which is a kneading molding sheet containing two sorts of macromolecule matrices from which a low-molecular organic compound and the melting point differ, and a conductive particle between the electrodes 11 formed from nickel foil.

[0102] This component was heated by 2 degrees C / min from a room temperature (25 degrees C) to 120 degrees C within the thermostat, and it cooled, and at predetermined temperature, resistance was measured by 4 terminal method and the temperature-system head curve was obtained. This result is shown in drawing 2 .

[0103] Room temperature resistance was  $1.7 \times 10$  to 3 ohm ( $1.3 \times 10$ -2ohm and cm), resistance increased rapidly near the melting point of paraffin wax, and resistance rate of change was 11 or more figures. After resistance increased, even if it continued heating to 120 more degrees C, the reduction in resistance (NTC phenomenon) was not seen. Moreover, the hysteresis was sufficiently small, without the temperature-system head curve at the time of cooling changing a lot with the thing at the time of heating.

[0104] the constant temperature which set this component as 80-degree-C80%RH -- it was left in the constant humidity chamber and the accelerated test was performed. Temperature-\*\*\*\*\* of the component after 500-hour neglect is shown in drawing 3 . Room temperature resistance hardly changed by  $1.8 \times 10$  to 3 ohm ( $1.4 \times 10$ -2 ohm-cm), but resistance rate of change is also 11 or more figures, and sufficient PTC property was maintained. Moreover, the NTC phenomenon after the increment in resistance is not seen at all, but is small, and it turns out that a hysteresis is small enough. [ of change of the profile at the time of heating and cooling ]

[0105] 80-degree-C80%RH and the accelerated test of 500 hours are absolute-humidity conversions, and will be equivalent to ten years or more of humidity life in Tokyo in Naha for 20 years or more. Count to the life under 25-degree-C60%RH conditions under 80-degree-C80%RH conditions from a life is made into an example, and absolute-humidity conversion are explained. The absolute humidity of 232.5 g/m<sup>3</sup> and 25-degree-C60%RH of the absolute humidity of 80-degree-C80%RH is 13.8 g/m<sup>3</sup>. It asks for an acceleration constant in the following formula as 2.

$(232.5/13.8) 2^{**283.85}$  -- in this case, if the lives under 80-degree-C80%RH conditions are 500hr(s), the life under 25-degree-C60%RH conditions will be set to  $500\text{hr(s)} \times 283.85 = 141925\text{hr}^{**} 5914\text{-day}^{**} 16.2$ . The humidity of Tokyo and Naha carried out the absolute-humidity conversion of the monthly average relative humidity, and made the sum total annual humidity.

[0106] Moreover, impressed the current of 10A-5VDC to this component, it was made to operate for 10 seconds with the Joule's heat (on condition), and what a current is cut for for 30 seconds (off condition) performed the intermittence load test. Temperature-\*\*\*\*\* of the component of 500 times after is shown in drawing 4 . Room temperature resistance hardly changed by  $3.9 \times 10$  to 3 ohm ( $3.1 \times 10$ -2 ohm-cm), but resistance rate of change is also 11 or more figures, and sufficient PTC property was maintained. Moreover, the NTC phenomenon after the increment in resistance was not seen at all, but was small, and the hysteresis was sufficiently small. [ of change of the profile at the time of heating and

cooling ]

[0107] Using an ethylene-vinyl acetate copolymer (the Japan Polychem make, a trade name LV 241; vinyl acetate content 8.0wt% and MFR1.5g/10min, melting point of 99 degrees C) as a <example 2> low-melt point point heat plasticity giant-molecule matrix, it was referred to as high-density-polyethylene:ethylene-vinyl acetate copolymer =7:3 (weight ratio), and also the thermistor component was obtained like the example 1. And the temperature-system head curve was obtained like the example 1, and the accelerated test and the intermittence load test were performed.

[0108] The room temperature resistance in early stages of this component was  $5.0 \times 10$  to 3 ohm ( $3.9 \times 10^{-2}$  ohm and cm), resistance increased rapidly near the melting point of paraffin wax, and resistance rate of change was 11 or more figures. After resistance increased, even if it continued heating to 120 more degrees C, the reduction in resistance (NTC phenomenon) was not seen. Moreover, the hysteresis was sufficiently small, without the temperature-system head curve at the time of cooling changing a lot with the thing at the time of heating.

[0109] In the 80-degree-C80%RH accelerated test, the room temperature resistance of 500 hours after hardly changed by  $6.5 \times 10$  to 3 ohm ( $5.1 \times 10^{-2}$  ohm-cm), but resistance rate of change is also 11 or more figures, and sufficient PTC property was maintained. Moreover, the NTC phenomenon after the increment in resistance was not seen at all, but the hysteresis was sufficiently small.

[0110] In the intermittence load test, the room temperature resistance of 500 times after hardly changed by  $7.2 \times 10$  to 3 ohm ( $5.7 \times 10^{-2}$  ohm-cm), but resistance rate of change is also 11 or more figures, and sufficient PTC property was maintained. Moreover, the NTC phenomenon after the increment in resistance was not seen at all, but the hysteresis was sufficiently small.

[0111] The ionomer (trade name yes made in [ DEYUPON poly chemical company ] Mitsui, milan 1555;MFR10g/10min, the melting point of 96 degrees C) was used as a <example 3> low-melt point point heat plasticity giant-molecule matrix, and also the thermistor component was obtained like the example 2. And the temperature-system head curve was obtained like the example 1, and the accelerated test and the intermittence load test were performed.

[0112] The room temperature resistance in early stages of this component was  $5.5 \times 10$  to 3 ohm ( $4.3 \times 10^{-2}$  ohm and cm), resistance increased rapidly near the melting point of paraffin wax, and resistance rate of change was 11 or more figures. After resistance increased, even if it continued heating to 120 more degrees C, the reduction in resistance (NTC phenomenon) was not seen. Moreover, the hysteresis was sufficiently small, without the temperature-system head curve at the time of cooling changing a lot with the thing at the time of heating.

[0113] In the 80-degree-C80%RH accelerated test, the room temperature resistance of 500 hours after hardly changed by  $7.0 \times 10$  to 3 ohm ( $5.5 \times 10^{-2}$  ohm-cm), but resistance rate of change is also 11 or more figures, and sufficient PTC property was maintained. Moreover, the NTC phenomenon after the increment in resistance was not seen at all, but the hysteresis was sufficiently small.

[0114] In the intermittence load test, the room temperature resistance of 500 times after hardly changed by  $8.4 \times 10$  to 3 ohm ( $6.6 \times 10^{-2}$  ohm-cm), but resistance rate of change is also 11 or more figures, and sufficient PTC property was maintained. Moreover, the NTC phenomenon after the increment in resistance was not seen at all, but the hysteresis was sufficiently small.

[0115] 1.5 time weight \*\*\*\*\* of the sum total weight of high density polyethylene and low density polyethylene etc. obtained the thermistor component like the example 1, using a micro crystallin wax (the NIPPON SEIRO CO., LTD. make, Hi-Mic -1080; melting point of 83 degrees C) as a <example 4> low-molecular organic compound. And the temperature-system head curve was obtained like the example 1, and the accelerated test and the intermittence load test were performed.

[0116] The room temperature resistance in early stages of this component was  $3.2 \times 10$  to 3 ohm ( $2.5 \times 10^{-2}$  ohm-cm), resistance increased rapidly near the melting point of a micro crystallin wax, and resistance rate of change was 8.0 figures. After resistance increased, even if it continued heating to 120 more degrees C, the reduction in resistance (NTC phenomenon) was not seen. Moreover, the hysteresis was sufficiently small, without the temperature-system head curve at the time of cooling changing a lot with the thing at the time of heating.

[0117] In the 80-degree-C80%RH accelerated test, in the room temperature resistance of 500 hours after,  $5.5 \times 10$  to 3 ohm ( $4.3 \times 10^{-2}$  ohm-cm) and resistance rate of change hardly changed by 7.5 figures, but sufficient PTC property was maintained. Moreover, the NTC phenomenon after the increment in resistance was not seen at all, but the hysteresis was sufficiently small.

[0118] In the intermittence load test, in the room temperature resistance of 500 times after,  $6.2 \times 10$  to 3 ohm ( $4.9 \times 10^{-2}$  ohm-cm) and resistance rate of change hardly changed by 7.6 figures, but sufficient PTC property was maintained. Moreover, the NTC phenomenon after the increment in resistance was not seen at all, but the hysteresis was sufficiently small.

[0119] The nickel powder of 4 time weight of the sum total weight of <example 1 of comparison> high density polyethylene, the paraffin wax of the 1.5 time weight of high density polyethylene, and high density polyethylene and paraffin wax was kneaded, and the thermistor component was obtained like the example 1. And the temperature-system head curve was obtained like the example 1, and the accelerated test and the intermittence load test were performed.

[0120] The temperature-system head curve of this component is shown in drawing 5. Early room temperature resistance was  $4.6 \times 10$  to 4 ohm ( $3.6 \times 10^{-3}$  ohm and cm), resistance increased rapidly near the melting point of paraffin wax, and resistance rate of change was about 11 figures. After resistance increased, when heating was continued to 120 more degrees C, resistance decreased greatly and the NTC phenomenon was seen. Moreover, at the time of cooling, the reduction in resistance took place from temperature higher about 40 degrees C than the operating temperature at the time of heating, and the big hysteresis was seen.

[0121] In the 80-degree-C80%RH accelerated test, although the increment in room temperature resistance was small, the resistance rate of change of 500 hours after decreased to figures triple [ about ], and large property degradation was seen.

[0122] In the intermittence load test, although the increment in room temperature resistance was small, the resistance rate of change of 500 times after decreased to about 8 figures, and large property degradation was seen.

[0123] Low density polyethylene was used instead of <example 2 of comparison> high density polyethylene, and also the thermistor component was obtained like the example 1 of a comparison. And the temperature-system head curve was obtained like the example 1, and the accelerated test and the intermittence load test were performed.

[0124] The room temperature resistance in early stages of this component was  $3.0 \times 10$  to 3 ohm ( $2.4 \times 10^{-2}$  ohm and cm), resistance increased rapidly near the melting point of paraffin wax, and resistance rate of change was 11 or more figures.

[0125] In the 80-degree-C80%RH accelerated test, the room temperature resistance of 100 hours after increased to  $7.0 \times 10$  to 1 ohm (5.5 ohm-cm), and large property degradation was seen.

[0126] The room temperature resistance after an accelerated test and an intermittence load test, resistance rate of change, an early NTC phenomenon, and the existence of a hysteresis are summarized in a table 1 in early stages of the component of examples 1-4 and the examples 1 and 2 of a comparison. a NTC phenomenon and a hysteresis -- O:NTC phenomenon nothing and a hysteresis -- those small with a x:NTC phenomenon, and a hysteresis -- large -- it came out and evaluated.

[0127]

[A table 1]

表 1

	高融点 高分子	低融点 高分子	低分子 有機化合物	初期		80℃80%RH 加速試験後		断続負荷試験後		NTC 特性 ヒステリシス
				室温抵抗値 (Ω)	抵抗変化率 (桁)	室温抵抗値 (Ω)	抵抗変化率 (桁)	室温抵抗値 (Ω)	抵抗変化率 (桁)	
実施例 1	HDPE mp135℃, MFR1.0g/10min	LDPE mp106℃, MFR4.0g/10min	パラフィンワックス mp75℃	1.7×10 <sup>-3</sup>	11 以上	1.8×10 <sup>-3</sup>	11 以上	3.9×10 <sup>-3</sup>	11 以上	○
実施例 2	HDPE mp135℃, MFR1.0g/10min	EVA mp99℃, MFR1.5g/10min	パラフィンワックス mp75℃	5.0×10 <sup>-3</sup>	11 以上	6.5×10 <sup>-3</sup>	11 以上	7.2×10 <sup>-3</sup>	11 以上	○
実施例 3	HDPE mp135℃, MFR1.0g/10min	アイオノマー mp96℃, MFR10g/10min	パラフィンワックス mp75℃	5.5×10 <sup>-3</sup>	11 以上	7.0×10 <sup>-3</sup>	11 以上	8.4×10 <sup>-3</sup>	11 以上	○
実施例 4	HDPE mp135℃, MFR1.0g/10min	LDPE mp106℃, MFR4.0g/10min	マイクロクリスタリン ワックス mp83℃	3.2×10 <sup>-3</sup>	8.0	5.5×10 <sup>-3</sup>	7.5	6.2×10 <sup>-3</sup>	7.6	○
比較例 1	HDPE mp135℃, MFR1.0g/10min	なし	パラフィンワックス mp75℃	4.6×10 <sup>-4</sup>	11		3		8	×
比較例 2	なし	LDPE mp106℃, MFR4.0g/10min	パラフィンワックス mp75℃	3.0×10 <sup>-3</sup>	11 以上	7.0×10 <sup>-4*</sup>				

HDPE : 高密度ポリエチレン、LDPE : 低密度ポリエチレン、EVA : エチレン-酢酸ビニルコポリマー、\* 100 時間後

[0128] as a <example 5> thermosetting giant-molecule matrix -- the bisphenol A mold epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make --) trade name Epicoat 801 and a denaturation amine system curing agent (oil-ized shell epoxy company make --) as the trade name EPO mate B002 and a thermoplastic giant-molecule matrix -- low density polyethylene (the Japan Polychem make --) Trade name LC500; MFR4.0g/10min, the melting point of 106 degrees C, Filament-like nickel powder (the product made from INCO, trade name Type255 nickel powder) was used as a low-molecular organic compound as paraffin wax (the NIPPON SEIRO CO., LTD. make, trade name HNP-10, melting point of 75 degrees C), and a conductive particle. The mean particle diameter of a conductive particle is 2.2-2.8 micrometers. An apparent consistency is 0.5 - 0.65 g/cm<sup>3</sup>, and specific surface area is 0.68m<sup>2</sup>/g.

[0129] 20g [ of the bisphenol A mold epoxy resins ], 10g [ of denaturation amine system curing agents ], 8g [ of low density polyethylene ], and paraffin wax 38g, nickel powder 300g, and toluene 30ml were mixed by the centrifugal type disperser for about 10 minutes. And it is 30 micrometers in thickness about the mixture of the shape of an acquired coating. After applying to one side of the electrode of nickel foil, it put with nickel foil electrode of one more sheet, and it inserted into the brass plate, and carried out to 1mm in thickness on the whole using the spacer, and heat hardening was carried out at 80 degrees C by the condition of having pressurized with the heat press machine for 3 hours. The sheet-like hardened material with which thermocompression bonding of this electrode was carried out was pierced to discoid with a diameter of 1cm, and the organic positive thermistor component was obtained. And the temperature-system head curve was obtained like the example 1, and the accelerated test and the intermittence load test were performed.

[0130] The room temperature resistance in early stages of this component was  $8.2 \times 10$  to 3 ohm ( $6.9 \times 10^{-2}$  ohm-cm), resistance increased rapidly near the melting point of paraffin wax, and resistance rate of change was 8.2 figures. After resistance increased, even if it continued heating to 120 more degrees C, the reduction in resistance (NTC phenomenon) was not seen. Moreover, the hysteresis was sufficiently small, without the temperature-system head curve at the time of cooling changing a lot with the thing at the time of heating.

[0131] In the 80-degree-C80%RH accelerated test, the room temperature resistance of 500 hours after hardly changed by  $8.8 \times 10$  to 3 ohm ( $6.9 \times 10^{-2}$  ohm-cm), but resistance rate of change is also 7 or more figures, and sufficient PTC property was maintained. Moreover, most NTC phenomena after the increment in resistance were not seen, but the hysteresis was sufficiently small.

[0132] In the intermittence load test, the room temperature resistance of 500 times after hardly changed by  $7.8 \times 10$  to 3 ohm ( $6.1 \times 10^{-2}$  ohm-cm), but resistance rate of change is also 7 or more figures, and sufficient PTC property was maintained. Moreover, the NTC phenomenon after the increment in resistance was not seen at all, but the hysteresis was sufficiently small.

[0133] In the <example 6> example 5 as a thermosetting macromolecule matrix Instead of the bisphenol A mold epoxy resin and a denaturation amine system curing agent 30g (the NIPPON SHOKUBAI make, trade name G-110AL) of unsaturated polyester resins, It is 0.3g (the Kayaku AKZO make, trade name KADOKKUSU B-75W) of benzoyl peroxides as organic peroxide. Used, and carried out heat hardening for 30 minutes at 80 degrees C, and also When the thermistor component was produced like the example 5 and having been evaluated similarly, the result equivalent to the thermistor component of an example 5 was obtained.

[0134] In the <example 7> example 5 as a thermosetting macromolecule matrix Instead of the bisphenol A mold epoxy resin and a denaturation amine system curing agent Poly amino bismaleimide prepolymer (Ciba-Geigy make, trade name KERUIMIDO B601) 20g, Dimethylformamide 10g When used, and it was made to harden at 180 degrees C by 150 degrees C for 3 hours for 1 hour, and also the thermistor component was produced like the example 5 and having been evaluated similarly, the result equivalent to the thermistor component of an example 5 was obtained.

[0135] It sets in the <example 8> example 5, and is polyurethane (product made from Japanese polyurethane industry, trade name coronate) 30g as a thermosetting giant-molecule matrix instead of the bisphenol A mold epoxy resin and a denaturation amine system curing agent. When used, and it was made to harden at 100 degrees C for 1 hour, and also the thermistor component was produced like the

example 5 and having been evaluated similarly, the result equivalent to the thermistor component of an example 5 was obtained.

[0136] It sets in the <example 9> example 5, and is 30g (the Sumitomo Bakelite make, trade name Sumi Cong PM) of phenol resin as a thermosetting giant-molecule matrix instead of the bisphenol A mold epoxy resin and a denaturation amine system curing agent. When used, and it was made to harden at 120 degrees C for 3 hours, and also the thermistor component was produced like the example 5 and having been evaluated similarly, the result equivalent to the thermistor component of an example 5 was obtained.

[0137] It sets in the <example 10> example 5, and is silicone rubber (Toshiba Silicone make, trade name TSE3221) 30g as a thermosetting giant-molecule matrix instead of the bisphenol A mold epoxy resin and a denaturation amine system curing agent. When used, and it was made to harden at 100 degrees C for 1 hour, and also the thermistor component was produced like the example 5 and having been evaluated similarly, the result equivalent to the thermistor component of an example 5 was obtained.

[0138] In the <example 11> example 5 as a thermoplastic macromolecule matrix instead of [ of low density polyethylene ] -- an ethylene-vinyl acetate copolymer (the Japan Polychem make --) Trade name LV 241; vinyl acetate content 8.0wt% and MFR1.5g/10min, and 99-degree-C melting point of 8g When it used, and also the thermistor component was produced like the example 5 and having been evaluated similarly, the same result as the thermistor component of an example 5 was obtained.

[0139] It sets in the <example 12> example 5, and is ionomer (trade name yes DEYUPON poly chemical company made in [ Mitsui ], milan 1555;MFR10g/10min, the melting point of 96 degrees C) 8g as a thermoplastic giant-molecule matrix instead of low density polyethylene. When it used, and also the thermistor component was produced like the example 5 and having been evaluated similarly, the same result as the thermistor component of an example 5 was obtained.

[0140]

[Effect of the Invention] According to this invention, room temperature resistance is low enough, the resistance rate of change at the time of actuation and un-operating is large, the hysteresis of a temperature-system head curve is small, adjustment of operating temperature is easy, and, moreover, an organic positive thermistor with high property stability and the organic positive thermistor which operates below 100 degrees C can be offered further.

---

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic positive thermistor containing the conductive particle which has the projection of at least two sorts of macromolecule matrices, a low-molecular organic compound, and the letter of a spike.

[Claim 2] The organic positive thermistor of claim 1 with which said at least two sorts of macromolecule matrices contain the conductive particle which it is with at least one sort of thermoplastic macromolecule matrices, and at least one sort of thermosetting macromolecule matrices.

[Claim 3] The organic positive thermistor of claim 2 said whose thermosetting macromolecule matrix is either an epoxy resin, an unsaturated polyester resin, polyimide, polyurethane, phenol resin or silicone resin.

[Claim 4] The organic positive thermistor of claim 1 said at least two sorts of whose macromolecule matrices are at least two sorts of thermoplastic macromolecule matrices from which the melting point differs.

[Claim 5] the inside of said thermoplastic macromolecule matrix -- most -- the melting point -- being low -- although -- one organic positive thermistor of claims 2-4 with the melting point higher 15 degrees C or more than the melting point of said low-molecular organic compound.

[Claim 6] One organic positive thermistor of claims 2-5 whose melt flow rates are 1-20g / 10min although it is low which is the melting point most among said thermoplastic macromolecule matrices.

[Claim 7] One organic positive thermistor of claims 2-6 said whose thermoplastic macromolecule matrices are polyolefine.

[Claim 8] One organic positive thermistor of claims 2-7 it is [ whose ] low density polyethylene which has the lowest melting point among said thermoplastic giant-molecule matrices.

[Claim 9] One organic positive thermistor of claims 4-8 with which said thermoplastic giant-molecule matrix contains high density polyethylene.

[Claim 10] One organic positive thermistor of claims 4-9 whose weight ratios of the thermoplastic macromolecule matrix and what has the lowest melting point except what has the lowest melting point are 1:4-9:1 among said thermoplastic macromolecule matrices.

[Claim 11] Claims 2 and 3 whose weight ratios of said thermosetting macromolecule matrix and said thermoplastic macromolecule matrix are 1:4-9:1, or the organic positive thermistor of either 5-8.

[Claim 12] One organic positive thermistor of claims 1-11 whose melting points of said low-molecular organic compound are 40-200 degrees C.

[Claim 13] One organic positive thermistor of claims 1-12 whose molecular weight of said low-molecular organic compound is 2,000 or less.

[Claim 14] One organic positive thermistor of claims 1-13 said whose low-molecular organic compounds are petroleum system waxes.

[Claim 15] One organic positive thermistor of claims 1-14 whose weight of said low-molecular organic compound is 0.2 to 2.5 times the sum total weight of said macromolecule matrix.

[Claim 16] One organic positive thermistor of claims 1-15 with which the conductive particle which has

the projection of said letter of a spike stands in a row in the shape of a chain.

[Claim 17] One organic positive thermistor of claims 1-16 which carried out bridge formation processing of the mixture of the conductive particle which has the projection of said macromolecule matrix, said low-molecular organic compound, and said letter of a spike by the silane system coupling agent which has a vinyl group or (meta) an acryloyl radical, and an alkoxy group.

[Claim 18] The organic positive thermistor of claim 17 said whose silane system coupling agent is vinyltrimetoxysilane or vinyltriethoxysilane.

[Claim 19] One organic positive thermistor of claims 1-18 whose operating temperature is 100 degrees C or less.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline sectional view of an organic positive thermistor component.

[Drawing 2] It is the temperature-system head curve of the thermistor component of an example 1.

[Drawing 3] It is a temperature-system head curve after the 80-degree-C80%RH accelerated test of the thermistor component of an example 1.

[Drawing 4] It is a temperature-system head curve after the intermittence load test of the thermistor component of an example 1.

[Drawing 5] It is the temperature-system head curve of the thermistor component of the example 1 of a comparison.

[Description of Notations]

11 Electrode

12 Thermistor Element Assembly

---

[Translation done.]

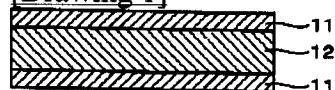
## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

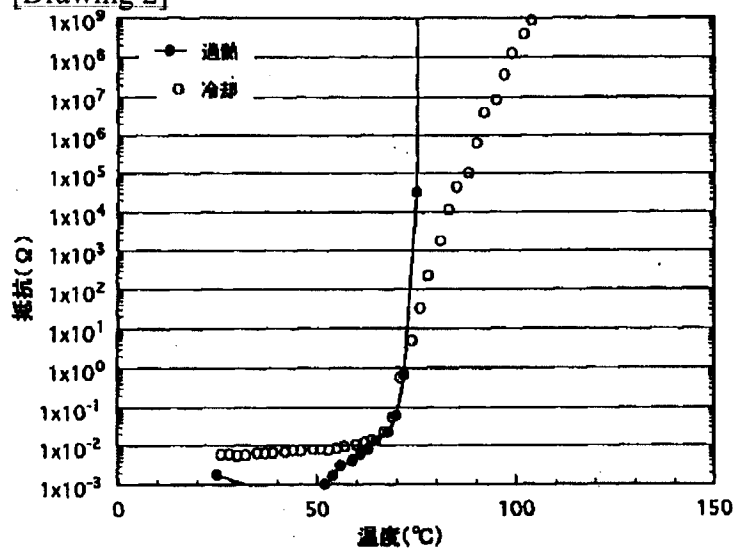
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

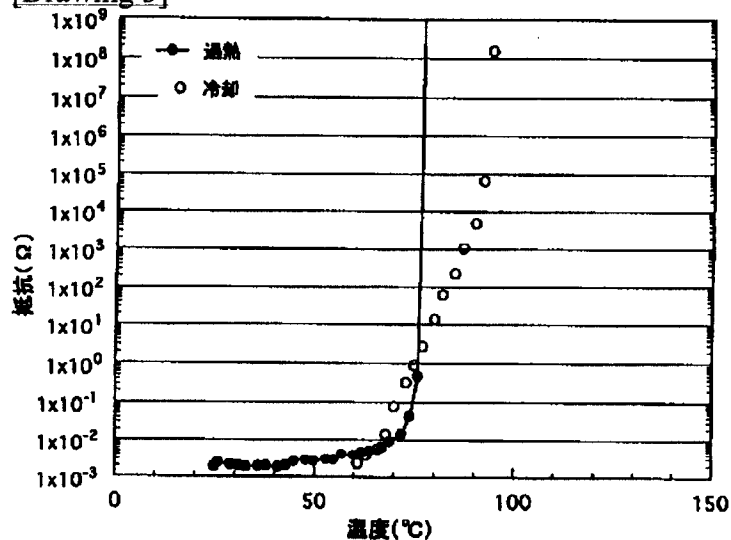
[Drawing 1]



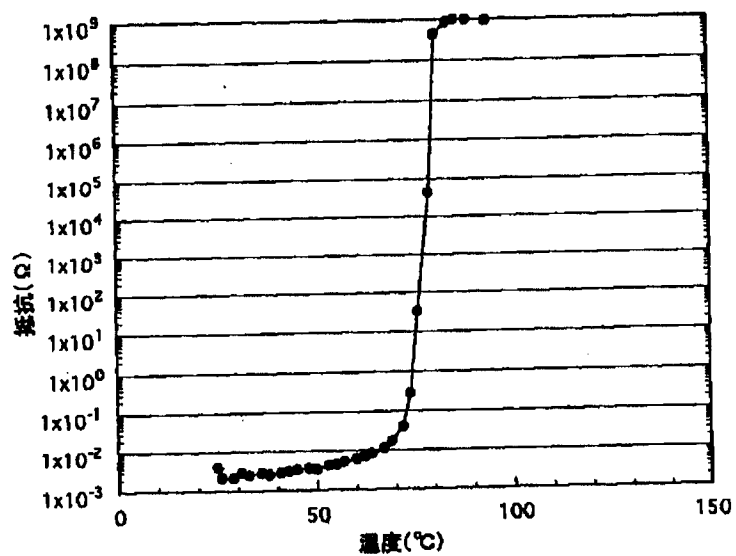
[Drawing 2]



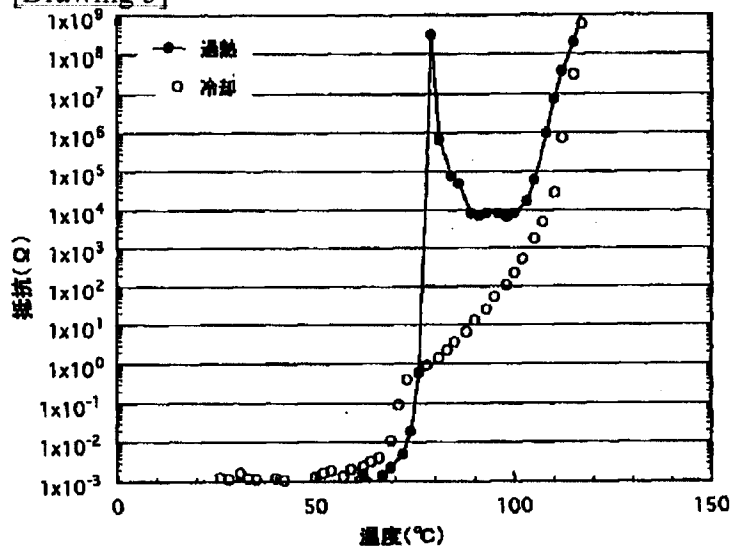
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

1/2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-200704

(P2000-200704A)

(43)公開日 平成12年7月18日(2000.7.18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 C 7/02		H 0 1 C 7/02	3 K 0 9 2
H 0 5 B 3/14		H 0 5 B 3/14	A 5 E 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 19 頁)

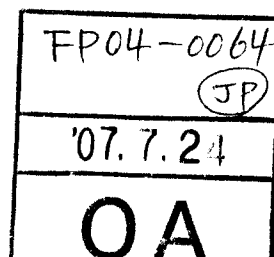
<p>(21)出願番号 特願平11-20602</p> <p>(22)出願日 平成11年1月28日(1999.1.28)</p> <p>(31)優先権主張番号 特願平10-327503</p> <p>(32)優先日 平成10年11月2日(1998.11.2)</p> <p>(33)優先権主張国 日本(JP)</p>	<p>(71)出願人 000003067 ティーディーケー株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号</p> <p>(72)発明者 紫田 徳彦 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内</p> <p>(72)発明者 吉成 由紀江 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内</p> <p>(74)代理人 100082865 弁理士 石井 陽一</p> <p>Fターム(参考) 3K092 PP20 QB17 WV19 5E034 AA07 AB01 AC10 AC17 AC19 DA02 DE01 DE05 DE17</p>
--	---

(54)【発明の名称】 有機質正特性サーミスタ

(57)【要約】

【課題】 室温抵抗が十分低く、動作時と非動作時の抵抗変化率が大きく、温度-抵抗曲線のヒステリシスが小さく、動作温度の調整が容易であり、しかも、特性安定性が高い有機質正特性サーミスタを提供する。

【解決手段】 本発明の有機質正特性サーミスタは、少なくとも2種の高分子マトリックス、低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含む。高分子マトリックスとしては、融点の異なる少なくとも2種の熱可塑性高分子マトリックス、または、少なくとも1種の熱可塑性高分子マトリックスと少なくとも1種の熱硬化性高分子マトリックスとを用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2種の高分子マトリックス、低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含む有機質正特性サーミスタ。

【請求項2】 前記少なくとも2種の高分子マトリックスが、少なくとも1種の熱可塑性高分子マトリックスと、少なくとも1種の熱硬化性高分子マトリックスとである導電性粒子を含む請求項1の有機質正特性サーミスタ。

【請求項3】 前記熱硬化性高分子マトリックスが、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、フェノール樹脂またはシリコン樹脂のいずれかである請求項2の有機質正特性サーミスタ。

【請求項4】 前記少なくとも2種の高分子マトリックスが、融点の異なる少なくとも2種の熱可塑性高分子マトリックスである請求項1の有機質正特性サーミスタ。

【請求項5】 前記熱可塑性高分子マトリックスのうち、最も融点の低いものの融点が、前記低分子有機化合物の融点よりも15℃以上高い請求項2～4のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項6】 前記熱可塑性高分子マトリックスのうち、最も融点の低いもののメルトフローレートが1～20g/10minである請求項2～5のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項7】 前記熱可塑性高分子マトリックスがポリオレフィンである請求項2～6のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項8】 前記熱可塑性高分子マトリックスのうち、最も融点の低いものが低密度ポリエチレンである請求項2～7のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項9】 前記熱可塑性高分子マトリックスが高密度ポリエチレンを含む請求項4～8のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項10】 前記熱可塑性高分子マトリックスのうち、最も融点の低いものを除く熱可塑性高分子マトリックスと最も融点の低いものとの重量比が1:4～9:1である請求項4～9のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項11】 前記熱硬化性高分子マトリックスと前記熱可塑性高分子マトリックスとの重量比が1:4～9:1である請求項2、3または5～8のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項12】 前記低分子有機化合物の融点が40～200℃である請求項1～11のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項13】 前記低分子有機化合物の分子量が2,000以下である請求項1～12のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項14】 前記低分子有機化合物が石油系ワックスである請求項1～13のいずれかの有機質正特性サー

ミスタ。

【請求項15】 前記低分子有機化合物の重量が、前記高分子マトリックスの合計重量の0.2～2.5倍である請求項1～14のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項16】 前記スパイク状の突起を有する導電性粒子が鎖状に連なっている請求項1～15のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項17】 前記高分子マトリックス、前記低分子有機化合物および前記スパイク状の突起を有する導電性粒子の混合物を、ビニル基または(メタ)アクリロイル基と、アルコキシ基とを有するシラン系カップリング剤で架橋処理した請求項1～16のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項18】 前記シラン系カップリング剤がビニルトリメトキシシランまたはビニルトリエトキシシランである請求項17の有機質正特性サーミスタ。

【請求項19】 動作温度が100℃以下である請求項1～18のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、温度センサーや過電流保護素子として用いられ、温度上昇とともに抵抗値が増大するPTC (positive temperature coefficient of resistivity) 特性を有する有機質正特性サーミスタに関する。

【0002】

【従来の技術】結晶性熱可塑性高分子に導電性粒子を分散させた有機質正特性サーミスタはこの分野では公知であり、米国特許第3243753号明細書および同第3351882号明細書等に開示されている。抵抗値の増大は、結晶性高分子が融解に伴って膨張し、導電性微粒子の導電経路を切断するためと考えられている。

【0003】有機質正特性サーミスタは、自己制御型発熱体、過電流保護素子、温度センサー等に利用することができる。これらに要求される特性としては、非動作時の室温抵抗値が十分低いこと、室温抵抗値と動作時の抵抗値の変化率が十分大きいこと、繰り返し動作による抵抗値の変化が小さいことが挙げられる。

【0004】こうした要求特性を満足させるために、ワックス等の低分子有機化合物を用い、バインダーとして熱可塑性高分子をマトリックスとする有機質正特性サーミスタが提案されている。このような有機質正特性サーミスタとしては、例えば、ポリイソブチレン/パラフィンワックス/カーボンブラック系(F. Bueche, J. Appl. Phys., 44, 532, 1973)、ステレン/ブタジエン/パラフィンワックス/カーボンブラック系(F. Bueche, J. Polymer Sci., 11, 1319, 1973)、低密度ポリエチレン/パラフィンワックス/カーボンブラック系(K. Ohe et al., Jpn. J. Appl. Phys., 10, 99, 1971)がある。また、特公昭62-165

23号、特公平7-109786号、同7-48396号、特開昭62-51184号、同62-51185号、同62-51186号、同62-51187号、特開平1-231284号、同3-132001号、同9-27383号、同9-69410号の各公報にも低分子有機化合物を使った有機質正特性サーミスタを用いた自己温度制御発熱体、限流素子等が開示されている。これらの場合は低分子有機化合物の融解により抵抗値が増大すると考えられる。

【0005】低分子有機化合物を用いると、一般に高分子に比べて結晶化度が高いため、昇温により抵抗が増大する際の立ち上がりが急峻になるという利点がある。また、高分子は過冷却状態を取りやすいため、通常、昇温時に抵抗値が増大する温度より降温時に抵抗値が減少する温度の方が低くなるようなヒステリシスを示すが、低分子有機化合物を用いることでこのヒステリシスを抑えることができる。さらには、融点の異なる低分子有機化合物を用いれば、抵抗が増大する温度（動作温度）を簡単に制御できる。高分子の場合、分子量や結晶化度の違い、また、モノマーと共重合することによって融点が増加し、動作温度を変化させることができるが、その際、結晶状態の変化を伴うために十分なPTC特性が得られないことがある。これは、特に100℃以下に動作温度を設定するとき、より顕著になる傾向がある。

【0006】しかし、上記文献に開示されている有機質正特性サーミスタでは、導電性粒子としてカーボンブラックや黒鉛が用いられているので、低い初期（室温）抵抗と大きな抵抗変化率とを両立させていない。Jpn. J. Appl. Phys., 10, 99, 1971には、比抵抗値（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）が $10^8$ 倍増加した例が示されているが、室温での比抵抗値は $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ で非常に高く、特に過電流保護素子や温度センサーに使うには実用的ではない。また、他の文献における抵抗値（ $\Omega$ ）あるいは比抵抗値（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）の増加は、いずれも10倍以下から $10^4$ 倍程度の範囲にあり、室温抵抗も十分低いものではない。

【0007】一方、低分子有機化合物と、マトリックスとして熱硬化性高分子を用いた有機質正特性サーミスタが、特開平2-156502号、同2-230684号、同3-132001号、同3-205777号の各公報に開示されている。しかしながら、これらも導電性粒子としてカーボンブラックや黒鉛が用いられており、抵抗変化率はいずれも1桁以下と小さく、室温抵抗も $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 前後で十分低いものではなく、低い初期抵抗と大きな抵抗変化率とを両立させていない。

【0008】また、低分子有機化合物を用いず、熱硬化性高分子と導電性粒子のみで構成される有機質正特性サーミスタが、特開昭55-68075号、同58-34901号、同63-170902号、特開平2-33881号、同9-9482号、同10-4002号の各公報、米国特許4966729号明細書で提案されている。これらにおいても、導電性粒子としてカーボンブラックや黒鉛が用いられているので、 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の室温抵抗と5桁以上の抵抗変化率とを両立させた例はな

い。また、一般に、熱硬化性高分子と導電性粒子のみの構成では明確な融点をもつ構成物がないたため、温度抵抗特性における抵抗の立ち上がりが鈍くなり、特に過電流保護素子や温度センサーの用途では満足な特性が得られていないことが多い。

【0009】上記のものも含め、従来の有機質正特性サーミスタでは導電性粒子としてカーボンブラックや黒鉛が多く用いられてきたが、初期抵抗値を下げるためカーボンブラックの充填量を多くしたときに十分な抵抗変化率が得られず、低い初期抵抗と大きな抵抗変化率とを両立できないという欠点があった。また、一般の金属粒子を導電性粒子に用いた例もあるが、同じように低い初期抵抗と大きな抵抗変化率とを両立させることは困難であった。

【0010】本発明者らは、特願平9-350108号公報において、熱可塑性高分子マトリックス、低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含む有機質正特性サーミスタを提案している。このものは、室温比抵抗が $8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で十分低く、動作時と非動作時の抵抗変化率が1桁以上と大きく、さらには、温度抵抗曲線のヒステリシスが小さい。しかも、その動作温度は40～100℃である。2次電池、電気毛布、便座、車両用シート用のヒーター等の保護素子としての用途を考えた場合、100℃超の動作温度では人体への危険性が大きい。人体に対しての安全性を考えると、動作温度は100℃以下であることが必要である。また、最近、有機質正特性サーミスタは、携帯電話、パソコン等の過電流保護素子としての需要が高いが、その使用温度は通常40～90℃程度であり、この面からも動作温度が40～100℃のサーミスタが求められている。

【0011】しかし、このサーミスタは、特性安定性が不十分であり、特に高温高湿下において、断続的に負荷をかけると抵抗が顕著に増加する。これは、低分子有機化合物の低い融点と低い熔融粘度（100℃で $2 \sim 10 \text{ mm}^2/\text{sec}$ 程度）とに起因し、動作時に熔融-凝固を繰り返すうちに動作物質の低分子有機化合物の偏析等が起こり、高分子マトリックス、低分子有機化合物および導電性粒子の結晶状態や分散状態が変化したりして特性が劣化するとと思われる。このような特性安定性の問題は、低分子有機化合物を動作物質にする上で重要な問題である。前述のものも含めて低分子有機化合物を動作物質にしたサーミスタでは、現在のところ、十分な特性安定性は得られておらず、また、素子に変形してしまうことも多々ある。

【0012】なお、特開平5-47503号公報には、結晶性重合体、具体的にはポリフッ化ビニリデンとスパイク状の突起を有する導電性粒子、具体的にはスパイク状Niパウダーとからなる有機質正特性サーミスタが開示されている。また、米国特許第5378407号明細



書にも、スパイク状の突起を有するフィラメント形状のNiと、ポリオレフィン、オレフィン系コポリマーまたはフルオロポリマーとからなる有機質正特性サーミスタが開示されている。しかしながら、これらのものでは、低い初期抵抗と大きな抵抗変化を両立させる効果は向上するものの、低分子有機化合物を動作物質に用いていないのでヒステリシスの点が不十分であり、特に温度センサーのような用途には適さない。また、動作時に抵抗が増加した後さらに加熱すると、温度上昇とともに抵抗値が減少するNTC特性(negative temperature coefficient of resistivity)を示すという問題がある。なお、上記公報および上記明細書では、低分子有機化合物を用いることは全く示唆されていない。しかも、これらのものは、動作温度は100℃超である。動作温度が60～70℃のものもあるが、これらは繰り返し動作による特性が不安定であり、実用的でない。

【0013】また、特開平5-198403号、同5-198404号公報には、熱硬化性樹脂とスパイク状の突起を有する導電性粒子とを混合してなる有機質正特性サーミスタが開示されており、9桁以上の抵抗変化率が得られている。しかしながら、フィラー充填量を多くして室温抵抗値を下げると十分な抵抗変化率が得られず、低い初期抵抗と大きな抵抗変化を両立させることは困難である。また、熱硬化性樹脂と導電性粒子とから構成されているので、抵抗増加の立ち上がりも十分急峻なものではない。なお、上記公報でも、低分子有機化合物を用いることは全く示唆されていない。

【0014】以上の通り、特に動作温度100℃以下で良好な特性を示し、特性の安定な有機正特性サーミスタは、現在のところ得られていない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、室温抵抗が十分低く、動作時と非動作時の抵抗変化率が大きく、温度-抵抗曲線のヒステリシスが小さく、動作温度の調整が容易であり、しかも、特性安定性が高い有機質正特性サーミスタ、さらには、100℃以下で動作する有機質正特性サーミスタを提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記の本発明により達成される。

(1) 少なくとも2種の高分子マトリックス、低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含む有機質正特性サーミスタ。

(2) 前記少なくとも2種の高分子マトリックスが、少なくとも1種の熱可塑性高分子マトリックスと、少なくとも1種の熱硬化性高分子マトリックスとである導電性粒子を含む上記(1)の有機質正特性サーミスタ。

(3) 前記熱硬化性高分子マトリックスが、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、フェノール樹脂またはシリコン樹脂のいずれか

である上記(2)の有機質正特性サーミスタ。

(4) 前記少なくとも2種の高分子マトリックスが、融点の異なる少なくとも2種の熱可塑性高分子マトリックスである上記(1)の有機質正特性サーミスタ。

(5) 前記熱可塑性高分子マトリックスのうち、最も融点の低いものの融点が、前記低分子有機化合物の融点よりも15℃以上高い上記(2)～(4)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(6) 前記熱可塑性高分子マトリックスのうち、最も融点の低いもののメルトフローレートが1～20g/10minである上記(2)～(5)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(7) 前記熱可塑性高分子マトリックスがポリオレフィンである上記(2)～(6)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(8) 前記熱可塑性高分子マトリックスのうち、最も融点の低いものが低密度ポリエチレンである上記(2)～(7)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(9) 前記熱可塑性高分子マトリックスが高密度ポリエチレンを含む上記(4)～(8)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(10) 前記熱可塑性高分子マトリックスのうち、最も融点の低いものを除く熱可塑性高分子マトリックスと最も融点の低いものとの重量比が1:4～9:1である上記(4)～(9)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(11) 前記熱硬化性高分子マトリックスと前記熱可塑性高分子マトリックスとの重量比が1:4～9:1である上記(2)、(3)または(5)～(8)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(12) 前記低分子有機化合物の融点が40～200℃である上記(1)～(11)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(13) 前記低分子有機化合物の分子量が2,000以下である上記(1)～(12)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(14) 前記低分子有機化合物が石油系ワックスである上記(1)～(13)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(15) 前記低分子有機化合物の重量が、前記高分子マトリックスの合計重量の0.2～2.5倍である上記(1)～(14)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(16) 前記スパイク状の突起を有する導電性粒子が鎖状に連なっている上記(1)～(15)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(17) 前記高分子マトリックス、前記低分子有機化合物および前記スパイク状の突起を有する導電性粒子の混合物を、ビニル基または(メタ)アクリロイル基と、アルコキシ基とを有するシラン系カップリング剤で架橋

処理した上記(1)～(16)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(18) 前記シラン系カップリング剤がビニルトリメトキシシランまたはビニルトリエトキシシランである上記(17)の有機質正特性サーミスタ。

(19) 動作温度が100℃以下である上記(1)～(18)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【0017】

【作用】本発明の有機質正特性サーミスタは、少なくとも2種の高分子マトリックス、低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含むものである。高分子マトリックスとしては、融点の異なる少なくとも2種の熱可塑性高分子マトリックスを用いる。または、少なくとも1種の熱可塑性高分子マトリックスと少なくとも1種の熱硬化性高分子マトリックスとを用いる。

【0018】本発明では、スパイク状の突起を有する導電性粒子を用いているので、その形状によりトンネル電流が流れやすくなり、球状の導電性粒子と比較して低い室温抵抗が得られる。また、導電性粒子間の間隔が球状のものと比較して大きいので、動作時にはより大きな抵抗変化が得られる。

【0019】また、低分子有機化合物を含有させ、この低分子有機化合物の融解によって温度上昇とともに抵抗値が増大するPTC特性を発現させているので、熱可塑性高分子を動作物質とする場合に比べて温度-抵抗曲線のヒステリシスが小さくなる。また、高分子の融点変化を利用して動作温度を調整する場合に比べ、融点の異なる低分子有機化合物を用いることで容易に動作温度を調整することができる。しかも、本発明では、融点が40～200℃、さらに好ましくは40～100℃の低分子有機化合物を動作物質に用いることによって、動作温度を200℃以下、さらに好ましくは100℃以下にすることができる。また、熱硬化性高分子を動作物質とする場合と違って、動作時における抵抗の立ち上がりが急峻である。

【0020】さらに、本発明では、少なくとも2種の高分子マトリックスを用いる。低分子有機化合物と導電性粒子のみの構成では、前述の通り、低分子有機化合物の熔融粘度が低いために、動作すると素子の形状が保てない。高分子マトリックスを用いることにより、動作時の低分子有機化合物の融解による流動、素子の変形等を防ぐことができる。また、高分子マトリックスを2種以上、具体的には、融点の異なる熱可塑性高分子マトリックスを2種以上、または、1種以上の熱可塑性高分子マトリックスと1種以上の熱硬化性高分子マトリックスとを用いると、特性安定性が非常に向上し、低い室温抵抗と動作時の大きな抵抗変化とが安定して長期に渡って維持される。特に、高温高湿加速試験や断続負荷試験において、その効果は顕著である。

【0021】本発明では、低分子有機化合物の融解に伴う大きな体積膨張を利用して動作時の大きな抵抗変化を得ているが、高分子マトリックスなしでは、低分子有機化合物の熔融粘度が非常に低いために容易に流動し、一度の動作でも素子が大きく変形してしまう。そのため、低分子有機化合物より高い融点を有する、または、不溶不融の架橋高分子マトリックスに低分子有機化合物を分散して熱変形を抑制する。

【0022】ここで、素子の電気的特性は高分子マトリックスの熱的な物性に大きく影響される。例えば、本発明において高融点の熱可塑性高分子マトリックスとして好適な高密度ポリエチレンと、低分子有機化合物と、導電性粒子とを用いた系では、低い室温抵抗と大きな抵抗変化が得られ、動作を繰り返してもその室温抵抗は低いまま保たれる。しかしながら、このものは、抵抗が増加した後さらに加熱すると、温度上昇とともに抵抗値が減少するNTC現象を示す。また、冷却時には低分子有機化合物の融点よりも高い温度から抵抗が減少し、温度-抵抗曲線のヒステリシスが大きい。設定温度よりも高い温度で抵抗値が復帰することは、特に保護素子として用いるときに大きな問題になりうる。NTC現象は、熱可塑性高分子と導電性粒子とを用いた系でも見られる現象で、抵抗が増加した後電流を流し続けることにより、導電性粒子が熔融状態のマトリックス中で再配列し、抵抗が減少すると考えられる。冷却時に、加熱時の動作温度よりも高い温度から抵抗値が減少するのも同じ理由と考えられる。低分子有機化合物は高密度ポリエチレンに分散しているが、動作時に低分子有機化合物が熔融すると、その粘度が低いために低分子有機化合物に分散していた導電性粒子の再配列は容易に起こりうると思われる。

【0023】一方、低分子有機化合物の融点に比較的近い低融点のポリオレフィン、例えば低密度ポリエチレン等と、低分子有機化合物と、導電性粒子とを用いた系では、動作を繰り返すと室温抵抗の顕著な増加が見られる。低融点のポリオレフィンは、低分子有機化合物が融解する動作時に、低分子有機化合物と融点が近いために一部熔融してしまう。低融点ポリオレフィンは側鎖を多く含み、また、共重合体であるため、側鎖を含まないホモポリマーと比較すると結晶化に要する時間が長い。そのため、一度熔融した後に凝固すると十分結晶化することができず、アモルファス部分を多く含み、系全体が膨張したままになるので、動作を繰り返すと室温抵抗が徐々に増加していくと考えられる。

【0024】本発明者らは、融点の異なる熱可塑性高分子マトリックスを2種以上併用する、または、1種以上の熱可塑性高分子マトリックスと1種以上の熱硬化性高分子マトリックスとを併用することで、上記の欠点、つまり、抵抗増大後のNTC現象、温度-抵抗曲線のヒステリシス、不安定な室温抵抗が大幅に改善されることを

見いだし、特性とその安定性に優れた本発明の有機質正特性サーミスタの発明に至った。低分子有機化合物の融点に比較的近い低融点をもつ熱可塑性高分子マトリックスは低分子有機化合物が溶融した直後に融解を始めるため、溶融成分の粘度が高くなり、導電性粒子の再配列が抑制され、その結果、抵抗増大後のNTC現象、温度-抵抗曲線のヒステリシスは小さくなると考えられる。また、高融点の熱可塑性高分子マトリックス、または、熱硬化性高分子マトリックスを用いることで、系全体が膨張することが抑制されるので、長年に渡って安定して低い室温抵抗が得られると考えられる。

【0025】なお、特開昭59-102940号、特公昭58-58793号、同62-25694号、特開昭54-16697号、特公平4-37557号、同3-67322号、特開昭62-29085号、同62-181347号、同63-307684号(特許番号第2586486号)、特公平8-12791号、特開平4-306582号等の各公報に、2種以上の熱可塑性高分子マトリックスを用いた有機質正特性サーミスタ、これを用いた自己温度制御発熱体等が開示されている。しかしながら、上記公報では、低分子有機化合物を用いることは全く示唆されていない。これらのものは、本発明と違って低分子有機化合物を動作物質に用いていないので、ヒステリシスの点が不十分であり、特に温度センサーのような用途には適さない。また、抵抗増大後にNTC現象が見られる。しかも、導電性粒子としてカーボンブラック等が用いられており、低い室温抵抗と大きな抵抗変化率とを両立させていない。特開昭59-102940号では、長年に渡る抵抗安定性に優れ、繰り返し課電による特性変化が小さいと記載されているが、室温抵抗は高く、抵抗変化率の記載がなく、その繰り返し課電による安定性も記載されていない。また、他のものも、本発明のものとは比べて、動作温度、初期(室温)抵抗、抵抗変化率等の特性安定性、特に高温高湿試験や断続負荷試験における特性安定性が低い。

#### 【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の有機質正特性サーミスタは、融点の異なる少なくとも2種の熱可塑性高分子マトリックス、好ましくは融点が40～200℃の低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含むものである。この明細書では、示差走査熱量測定法(DSC)における吸熱ピークの終了温度を融点という。

【0027】熱可塑性高分子マトリックスは、結晶性でも非晶性でも用いることができ、特に制限されないが、ポリオレフィン(共重合体を含む)を用いると良好な特性が得られるので好ましい。

【0028】本発明に用いられる熱可塑性高分子マトリックスとしては、

- i) ポリオレフィン(例えばポリエチレン)
- ii) 1種または2種以上のオレフィン(例えばエチレン、プロピレン)と、1種または2種以上の極性基を含

有するオレフィン性不飽和モノマーとから誘導されたモノマー単位で構成されたコポリマー(例えばエチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマー)、

iii) ハロゲン系ポリマー(例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、これらのコポリマー等のフッ素系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、これらのコポリマー等の塩素系ポリマー)、

iv) ポリアミド(例えば12-ナイロン)、

v) ポリスチレン、

vi) ポリアクリロニトリル、

vii) 熱可塑性エラストマー、

viii) ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアセタール、

ix) 熱可塑性変性セルロース、

x) ポリスルホン類、

xi) ポリエチルアクリレート、ポリメチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。具体的には、高密度ポリエチレン[例えば、商品名ハイゼックス2100JP(三井石油化学製)、商品名Marlex6003(フィリップス社製)、商品名HY540(日本ポリケム製)等]、低密度ポリエチレン[例えば、商品名LC500(日本ポリケム製)、商品名DYNH-1(ユニオンカーバイド社製)等]、中密度ポリエチレン[例えば、商品名2604M(ガルフ社製)等]、エチレン-エチルアクリレートコポリマー[例えば、商品名DPD6169(ユニオンカーバイド社製)等]、エチレン-酢酸ビニルコポリマー[例えば、商品名LV241(日本ポリケム製)等]、エチレン-アクリル酸コポリマー[例えば、商品名EAA455(ダウケミカル社製)等]、アイオノマー[例えば、商品名ハイミラン1555(三井・デュポンポリケミカル社製)等]、ポリフッ化ビニリデン[例えば、商品名Kynar461(エルフ・アトケム社製)等]、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー[例えば、商品名KynarADS(エルフ・アトケム社製)等]などが挙げられる。

【0029】このような熱可塑性高分子の重量平均分子量Mwは1万～500万程度であることが好ましい。

【0030】本発明では、これらの熱可塑性高分子を2種以上用いる。

【0031】熱可塑性高分子のうち、最も融点の低いもの(低融点の熱可塑性高分子という)の融点は、低分子有機化合物の融点よりも15℃以上、特に20～30℃高いことが好ましい。低融点熱可塑性高分子の融点がこれより高いと、低分子有機化合物の溶融時に高分子が溶融しにくいので、溶融成分の粘度上昇の効果が低くなる傾向がある。低融点熱可塑性高分子の融点がこれより低

いと、低分子有機化合物の融解による急激な抵抗の上昇が鈍くなる傾向がある。高融点の熱可塑性高分子マトリックス（最も融点の低いものを除く熱可塑性高分子のことをいう）の融点は、低分子有機化合物の融点よりも30℃以上、特に40～110℃高いことが好ましい。高融点熱可塑性高分子の融点がこれより高いと、混練温度が高くなるため低分子有機化合物の熱劣化が起こる可能性がある。高融点熱可塑性高分子の融点がこれより低いと、動作時の低分子有機化合物の融解による流動、素体の変形等を防ぐことが難しくなる傾向がある。低融点熱可塑性高分子の融点と高融点熱可塑性高分子の融点との差は、20℃以上、特に20～50℃であることが好ましい。また、低融点の熱可塑性高分子マトリックスの融点は、通常、60～130℃であることが好ましい。高融点の熱可塑性高分子マトリックスの融点は、通常、好ましくは80～200℃、特に80～150℃であることが好ましい。

【0032】また、低融点の熱可塑性高分子マトリックスのASTM D1238で定義されるメルトフローレート（MFR）は、1～20g/10min、特に1～10g/10minであることが好ましい。MFRが1～20g/10minの高分子を用いることによって、低分子有機化合物が溶融するとき（動作時）の溶融成分の粘度を高くし、導電性粒子の再配列を抑制するため、特性安定化の効果が大きい。MFRがこれより大きいと、低分子有機化合物の溶融時の溶融成分の粘度を十分高くすることが困難になり、高分子マトリックス、低分子有機化合物および導電性粒子の分散状態等が変化しやすくなる傾向がある。MFRがこれより小さいと、低分子有機化合物の溶融時の溶融成分の粘度が高くなりすぎ、本発明の効果が失われてくる他、高分子マトリックス、低分子有機化合物および導電性粒子の分散が困難になる傾向がある。

【0033】低融点の熱可塑性高分子マトリックスとしては、低密度ポリエチレンやエチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリエチルアクリレート、ポリメチル（メタ）アクリレート等のオレフィン系コポリマーが好ましく、特に低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマー、中でも低密度ポリエチレンが好ましい。

【0034】高融点の熱可塑性高分子マトリックスとしては、適当な融点、溶融粘度を有するので、高密度ポリエチレンを用いることが特に好ましい。

【0035】高密度ポリエチレンのASTM D1238で定義されるメルトフローレート（MFR）は、3.0g/10min以下、特に1.5g/10min以下が好ましい。MFRがこれより高いと、溶融粘度が低すぎて、特性の安定性に劣る傾向が見られる。MFRの下限は特にないが、通常0.1g/10min程度である。

【0036】密度が0.910～0.929g/cm<sup>3</sup>の

ものは低密度ポリエチレンといい、0.942g/cm<sup>3</sup>以上のものは高密度ポリエチレンという。低密度ポリエチレンは、高圧法、すなわち1000気圧以上の高圧ラジカル重合法で製造され、エチレン基等の短鎖分岐の他、長鎖分岐を含む。高密度ポリエチレンは、数十気圧以下の中・低圧下、遷移金属触媒を用いて配位アニオン重合で製造され、直鎖状である。

【0037】本発明では、融点の異なる熱可塑性高分子マトリックス3種以上を併用してもかまわないが、MFR3.0g/10min以下の高密度ポリエチレンとMFR1～20g/10minの低密度ポリエチレンやオレフィン系コポリマー、好ましくは低密度ポリエチレンを用いることが好ましい。

【0038】高融点の熱可塑性高分子マトリックスと低融点の熱可塑性高分子マトリックスの重量比、つまり、最も融点の低いものを除く熱可塑性高分子マトリックスと最も融点の低いものの重量比は、1:4～9:1、特に1:3～8:1であることが好ましい。低融点熱可塑性高分子マトリックスがこれより多いと、初期抵抗の安定性が低下する傾向がある。低融点熱可塑性高分子マトリックスがこれより少ないと、抵抗増加後のNTC現象が見られたり、温度-抵抗曲線のヒステリシスが大きくなる傾向がある。

【0039】または、本発明の有機質正特性サーミスタは、少なくとも1種の熱可塑性高分子マトリックス、少なくとも1種の熱硬化性高分子マトリックス、好ましくは融点が40～200℃の低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含むものである。

【0040】熱可塑性高分子については、マトリックスとして融点の異なる少なくとも2種の熱可塑性高分子を用いる場合に説明したものと同様であり、低融点の熱可塑性高分子と同様のものが好ましい。つまり、熱可塑性高分子の融点は、低分子有機化合物の融点よりも15℃以上、特に20～30℃高いことが好ましく、熱可塑性高分子マトリックスのASTM D1238で定義されるメルトフローレート（MFR）は、1～20g/10min、特に1～10g/10minであることが好ましい。熱可塑性高分子マトリックスとしては、低密度ポリエチレンやエチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリエチルアクリレート、ポリメチル（メタ）アクリレート等のオレフィン系コポリマーが好ましく、特に低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマー、中でも低密度ポリエチレンが好ましい。

【0041】この場合、融点の異なる熱可塑性高分子マトリックス2種以上を併用してもかまわないが、MFR1～20g/10minの低密度ポリエチレンやオレフィン系コポリマー、好ましくは低密度ポリエチレンのみを用いることが好ましい。

【0042】熱硬化性高分子マトリックスとしては、特

に制限されないが、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、フェノール樹脂、シリコーン樹脂が好ましく用いられる。

【0043】エポキシ樹脂は、末端に反応性のエポキシ基をもつオリゴマー（分子量数百から一万程度）を各種硬化剤で硬化（架橋）したものであり、ビスフェノールAに代表されるグリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グリシジリアミン型、脂環型に分類される。用途によっては、3官能以上の多官能エポキシ樹脂も用いることができる。本発明では、これらの中でも、グリシジ  
10 グリシジルエーテル型、中でもビスフェノールA型を用いることが好ましい。用いるエポキシ樹脂のエポキシ当量は100～500程度が好ましい。硬化剤は、反応機構により、重付加型、触媒型、縮合型に分類される。重付加型は、硬化剤自身がエポキシ基や水酸基に付加するもので、ポリアミン、酸無水物、ポリフェノール、ポリメルカプタン、イソシアネート等がある。触媒型は、エポキシ基同士の重合触媒となるもので、3級アミン類、イミ  
20 ダゾール類等がある。縮合型は、水酸基との縮合で硬化するもので、フェノール樹脂、メラミン樹脂等がある。本発明では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の硬化剤としては、重付加型、特にポリアミン系および酸無水物を用いることが好ましい。硬化条件は適宜決めればよい。

【0044】このようなエポキシ樹脂、硬化剤は市販されており、例えば、油化シェルエポキシ社製エポコート（樹脂）、エピキュア、エポメート（硬化剤）、チバガイギー社製アララダイト等がある。

【0045】不飽和ポリエステル樹脂は、主に不飽和二塩基酸もしくは二塩基酸と多価アルコールとを主体としたポリエステル（分子量1000～5000程度）を架橋の働きをするビニルモノマーに溶解したもので、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物を重合開始剤として硬化させて得られる。必要に応じて重合促進剤を併用して硬化してもよい。本発明で用いる不飽和ポリエステルの原料としては、不飽和二塩基酸としては無水マレイン酸、フマル酸が好ましく、二塩基酸としては無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が好ましく、多価アルコールとしてはプロピレングリコール、エチレングリコール  
40 が好ましい。ビニルモノマーとしてはスチレン、ジアリルフタレート、ビニルトルエンが好ましい。ビニルモノマーの配合量は適宜決めればよいが、通常、フマル酸残基1molに対して1.0～3.0mol程度である。また、合成工程におけるゲル化防止、硬化特性の調節等のためにキノン類、ヒドロキノン類等の公知の重合禁止剤が添加される。硬化条件は適宜決めればよい。

【0046】このような不飽和ポリエステル樹脂は市販されており、例えば、日本触媒製エポラック、日立化成製ポリセット、大日本インキ化学工業製ポリライト等がある。

【0047】ポリイミドは、製造方法により縮合型と付加型とに大別されるが、付加重合型ポリイミドのビスマレイミド型ポリイミドが好ましい。ビスマレイミド型ポリイミドは、単独重合、他の不飽和結合との反応、芳香族アミン類とのマイケル付加反応あるいはジエン類とのDiels-Alder反応等を利用して硬化できる。本発明では、特に、ビスマレイミドと芳香族ジアミン類との付加反応によって得られるビスマレイミド系ポリイミド樹脂が好ましい。芳香族ジアミン類としては、ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。その合成・硬化条件は適宜決めればよい。

【0048】このようなポリイミドは市販されており、例えば、東芝ケミカル社製イミダロイ、チバガイギー社製ケルイミド等がある。

【0049】ポリウレタンは、ポリイソシアネートとポリオールとの重付加反応で得られる。ポリイソシアネートとしては、芳香族系と脂肪族系とがあるが、芳香族系が好ましく、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート等が好ましく用いられる。ポリオールには、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール等があるが、ポリプロピレングリコールが好ましい。触媒には、アミン系（トリエチレンジアミン等の3級アミン系とアミン塩）でもよいが、ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエート等の有機金属系を用いることが好ましい。その他に、多価アルコール、多価アミン等の架橋剤等を副資材として併用してもよい。合成・硬化条件は適宜決めればよい。

【0050】このようなポリウレタンは市販されており、例えば、住友バイエルウレタン社製スミジュール、三井東圧化学社製NPシリーズ、日本ポリウレタン社製コロネート等がある。

【0051】フェノール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒド等のアルデヒドとを反応させて得られ、合成条件によってノボラック型とレゾール型とに大別される。酸性触媒下で生成するノボラック型はヘキサメチレンテトラミン等の架橋剤とともに加熱することで硬化し、塩  
40 基性触媒下で生成するレゾール型はそれ単独で加熱または触媒存在下で硬化する。本発明では、どちらを用いてもよい。合成・硬化条件は適宜決めればよい。

【0052】このようなフェノール樹脂は市販されており、例えば、住友ベークライト社製スミコン、日立化成製スタンドライト、東芝ケミカル社製テコライト等がある。

【0053】シリコーン樹脂は、シロキサン結合の繰返しからなり、主にオルガノハロシランの加水分解や重縮合から得られるシリコーン樹脂、また、アルキッド変性、ポリエステル変性、アクリル変性、エポキシ変性、フェノール変性、ウレタン変性、メラミン変性等の各変  
50

性シリコーン樹脂、線状のポリジメチルシロキサンやその共重合体を有機過氧化物等で架橋したシリコーンゴム、室温硬化（RTV）可能な縮合および付加型のシリコーンゴム等がある。

【0054】このようなシリコーン樹脂は市販されており、例えば、信越化学製、東レダウコーニング製、東芝シリコーン製の各種シリコーンゴム、シリコーンレジン等がある。

【0055】用いる熱硬化樹脂は、所望の性能、用途に応じて適宜選択することができるが、中でも、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。また、2種以上を用いて相互に反応させた重合物であつてもよい。

【0056】熱硬化性高分子マトリックスと熱可塑性高分子マトリックスの重量比は、1：4～9：1、特に1：3～8：1であることが好ましい。熱可塑性高分子マトリックスがこれより多いと、初期抵抗の安定性が低下する傾向がある。熱可塑性高分子マトリックスがこれより少ないと、高温高湿下での安定性が悪くなる傾向がある。

【0057】高分子マトリックスは上記のような熱可塑性樹脂（架橋していてもよい）、熱硬化性樹脂で構成されることが好ましいが、場合によってはエラストマーを含んでいてもよい。

【0058】本発明に用いる低分子有機化合物は、分子量が2000程度まで、好ましくは1000程度まで、さらに好ましくは200～800の結晶性物質であれば特に制限はないが、常温（25℃程度の温度）で固体であるものが好ましい。

【0059】低分子有機化合物としては、ワックス（具体的には、パラフィンワックスやマイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックスのような天然ワックス等）、油脂（具体的には、脂肪または固体脂と称されるもの）などがある。ワックスや油脂の成分は、炭化水素（具体的には、炭素数22以上のアルカン系の直鎖炭化水素等）、脂肪酸（具体的には、炭素数12以上のアルカン系の直鎖炭化水素の脂肪酸等）、脂肪酸エステル（具体的には、炭素数20以上の飽和脂肪酸とメチルアルコール等の低級アルコールとから得られる飽和脂肪酸のメチルエステル等）、脂肪酸アミド（具体的には、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド等）、脂肪族アミン（具体的には、炭素数16以上の脂肪族第1アミン）、高級アルコール（具体的には、炭素数16以上のn-アルキルアルコール）、塩化パラフィンなどであるが、これら自体を単独で、もしくは併用して低分子有機化合物として用いることができる。低分子有機化合物は、各成分の分散を良好にするために、高分子マトリックスの極性を考慮して適宜選択すればよい。低分子有機化合物としては石油系ワックスが好ましい。

【0060】これらの低分子有機化合物は、市販されており、市販品をそのまま用いることができる。

【0061】本発明では、動作温度が好ましくは200℃以下、さらに好ましくは100℃以下であるサーミスタを目的としているため、低分子有機化合物としては、融点mpが40～200℃、さらに好ましくは40～100℃であるものをを用いることが好ましい。このようなものとしては、パラフィンワックス（例えば、テトラコサンC<sub>24</sub>H<sub>50</sub>；mp 49～52℃、ヘキサトリアコンタンC<sub>36</sub>H<sub>74</sub>；mp 73℃、商品名HNP-10（日本精蠟社製）；mp 75℃、HNP-3（日本精蠟社製）；mp 66℃など）、マイクロクリスタリンワックス（例えば、商品名Hi-Mic-1080（日本精蠟社製）；mp 83℃、Hi-Mic-1045（日本精蠟社製）；mp 70℃、Hi-Mic-2045（日本精蠟社製）；mp 64℃、Hi-Mic-3090（日本精蠟社製）；mp 89℃、セラッタ104（日本石油精製社製）；mp 96℃、155マイクロワックス（日本石油精製社製）；mp 70℃など）、脂肪酸（例えば、ベヘン酸（日本精化製）；mp 81℃、ステアリン酸（日本精化製）；mp 72℃、パルミチン酸（日本精化製）；mp 64℃など）、脂肪酸エステル（例えば、アラキン酸メチルエステル（東京化成製）；mp 48℃など）、脂肪酸アミド（例えば、オレイン酸アミド（日本精化製）；mp 76℃）などがある。また、ポリエチレンワックス（例えば商品名三井ハイワックス110（三井石油化学工業社製）；mp 100℃）、ステアリン酸アミド（mp 109℃）、ベヘン酸アミド（mp 111℃）、N-N'-エチレンビスラウリン酸アミド（mp 157℃）、N-N'-ージオレイルアジピン酸アミド（mp 119℃）、N-N'-ヘキサメチレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド（mp 140℃）などもある。また、パラフィンワックスに樹脂類を配合した配合ワックスやこの配合ワックスにマイクロクリスタリンワックスを混合したものであつて融点を40～200℃にしたものも好ましく用いることができる。

【0062】低分子有機化合物は、動作温度等によって1種あるいは2種以上を選択して用いることができる。

【0063】低分子有機化合物の重量は、高分子マトリックス（硬化剤等も含む）の合計重量の0.2～4倍、特に0.2～2.5倍であることが好ましい。この混合比が小さくなって低分子有機化合物の量が少なくなると、抵抗変化率が十分得られにくくなってくる。反対に混合比が大きくなって低分子有機化合物の量が多くなると、低分子化合物が溶融する際に素体が大きく変形する他、導電性粒子との混合が困難になってくる。

【0064】本発明の有機質正特性サーミスタは、示差走査熱量測定法（DSC）で、用いた熱可塑性高分子マトリックスそれぞれの融点付近と低分子有機化合物の融点付近とに吸熱ピークが見られる。このことにより、高

融点熱可塑性高分子マトリックスと低融点熱可塑性高分子マトリックスと低分子有機化合物とが、または、熱硬化性高分子マトリックスと熱可塑性高分子マトリックスと低分子有機化合物とが独立に分散して存在する海島構造をしていると考えられる。

【0065】本発明に用いるスパイク状の突起を有する導電性粒子は、1個、1個が鋭利な突起をもつ一次粒子から形成されており、粒径の $1/3 \sim 1/50$ の高さの円錐状のスパイク状の突起が1個の粒子に複数（通常10～500個）存在するものである。その材質は金属、特にNi等が好ましい。

【0066】このような導電性粒子は、1個、1個が個別に存在する粉体であってもよいが、一次粒子が10～1000個程度鎖状に連なり二次粒子を形成していることが好ましい。鎖状のものには、一部一次粒子が存在してもよい。前者の例としては、スパイク状の突起をもつ球状のニッケルパウダがあり、商品名INCO Type 123ニッケルパウダ（インコ社製）として市販されており、その平均粒径は $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 程度、見かけの密度は $1.8 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$ 程度、比表面積は $0.34 \sim 0.44 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。

【0067】また、好ましく用いられる後者の例としては、フィラメント状ニッケルパウダがあり、商品名INCO Type 210、255、270、287ニッケルパウダ（インコ社製）として市販されており、このうちINCO Type 255、287が好ましい。そして、その一次粒子の平均粒径は、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5$ 以上 $4.0 \mu\text{m}$ 以下程度である。これらのうち、一次粒子の平均粒径は $1.0$ 以上 $4.0 \mu\text{m}$ 以下が最も好ましく、これに平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 未満のものを50重量%以下混合してもよい。また、見かけの密度は $0.3 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ 程度、比表面積は $0.4 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。

【0068】なお、この場合の平均粒径はフィッシュ・サブシーブ法で測定したものである。

【0069】このような導電性粒子については、特開平5-47503号公報、米国特許第5378407号明細書に記載されている。

【0070】また、スパイク状の突起を有する導電性粒子の他に、補助的に導電性を付与するための導電性粒子として、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、金属被覆カーボンブラック、グラファイト化カーボンブラック、金属被覆炭素繊維等の炭素系導電性粒子、球状、フレーク状、繊維状等の金属粒子、異種金属被覆金属（銀コートニッケル等）粒子、炭化タングステン、窒化チタン、窒化ジルコニウム、炭化チタン、ホウ化チタン、ケイ化モリブデン等のセラミック系導電性粒子、また、特開平8-31554号、同9-27383号公報に記載されている導電性チタン酸カリウムウイスキー等

を添加してもよい。このような導電性粒子は、スパイク状の突起を有する導電性粒子の25重量%以下とすることが好ましい。

【0071】導電性粒子の重量は、高分子マトリックスと低分子有機化合物の合計重量（硬化剤等を含む有機成分の合計重量）の1.5～5倍であることが好ましい。この混合比が小さくなって導電性粒子の量が少なくなると、非動作時の室温抵抗を十分低くすることができなくなってくる。反対に導電性粒子の量が多くなると、大きな抵抗変化率が得られにくくなり、また、均一な混合が困難になって安定した特性が得られにくくなってくる。

【0072】次に、本発明の有機質正特性サーミスタの製造方法について説明する。熱可塑性高分子マトリックスと低分子有機化合物と導電性粒子との混練は公知の方法により行えばよく、最も融点の高い熱可塑性高分子マトリックスの融点以上の温度、好ましくは融点より $5 \sim 40^\circ\text{C}$ 高い温度で、ミルやロール等により $5 \sim 90$ 分間程度混練すればよい。また、あらかじめ熱可塑性高分子と低分子有機化合物とを熔融混合または溶媒中で溶解し混合してもよい。溶液法で熱可塑性高分子マトリックスと低分子有機化合物と導電性粒子とを混合する場合、熱可塑性高分子マトリックスおよび低分子有機化合物の1種以上が溶解する溶媒を用い、残りの熱可塑性高分子マトリックスおよび低分子有機化合物と導電性粒子とをこの溶液中に分散させればよい。

【0073】混練物は、所定の厚さのシート形状にプレス成型する。成型は、注入法、押し出し法等で行えばよい。成型後に、必要に応じて架橋処理を施してもよい。架橋方法は、放射線架橋、有機過酸化物による化学架橋、シラン系カップリング剤をグラフト化しシラノール基を縮合反応する水架橋等があるが、水架橋を行うことが好ましい。最後に、Cu、Ni等の金属電極を熱圧着したり、導電性ペースト等を塗布してサーミスタ素子とする。また、プレス成型と電極形成とを同時に行ってもよい。

【0074】本発明では、熱可塑性高分子マトリックスと低分子有機化合物と導電性粒子との混合物を、ビニル基または（メタ）アクリロイル基と、アルコキシ基とを有するシラン系カップリング剤で架橋処理することが好ましい。これにより、保存時、繰り返し動作時の特性安定性が著しく向上する。

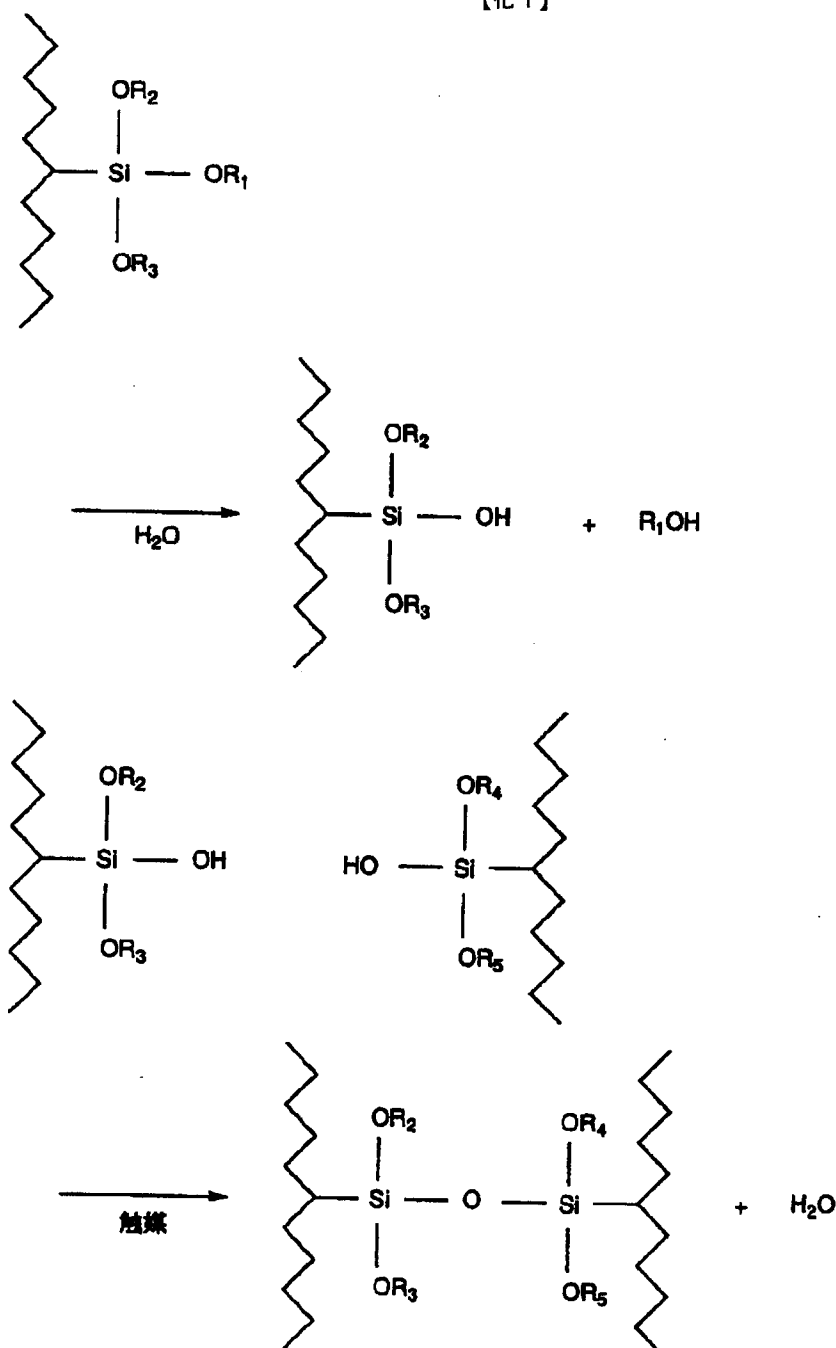
【0075】高分子マトリックスと低分子有機化合物とを架橋構造にすることにより、高分子マトリックスで形状を保持し、動作時に熔融-凝固を繰り返す低分子有機化合物の凝集、偏析を抑制し、有機質正特性サーミスタの特性安定性が向上すると考えられる。また、カップリング剤は、上記の有機マトリックスの架橋だけではなく、有機-無機材料の間に化学結合を形成し、その界面の改質に大きな効果を示すと考えられている。高分子マトリックス、低分子有機化合物および導電性粒子の混合

物をシラン系カップリング剤で処理することにより、高分子マトリックス-導電性粒子の界面、低分子有機化合物-導電性粒子の界面、高分子マトリックス-金属電極の界面、低分子有機化合物-金属電極の界面、低融点高分子マトリックス-高融点高分子マトリックスの界面を強固にし、さらに特性の安定性向上に寄与していると考えられる。

【0076】本発明では、カップリング剤は、炭素の二重結合（C=C）を有する基を介して高分子マトリックスおよび低分子有機化合物にグラフト化され、その後、水の存在下で脱アルコール、脱水縮合により架橋される。その反応式を下記に示す。

【0077】

【化1】



【0078】シラン系カップリング剤は、脱アルコールおよび脱水により縮合可能であり、無機酸化物と化学結合可能なアルコキシ基と、有機材料と親和性をもつか、化学結合するビニル基または（メタ）アクリロイル基とを分子中に有する。シラン系カップリング剤としては、C=C結合含有トリアルコキシシランが好ましい。

50

【0079】アルコキシ基は炭素数が少ない方が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。C=C結合を含有する基は、ビニル基または（メタ）アクリロイル基であり、ビニル基が好ましい。これらの基は直接Siに結合していても、炭素数1～3の炭素鎖を介してSiに結合していてもよい。



【0080】シラン系カップリング剤は、常温で液体であるものが好ましい。

【0081】シラン系カップリング剤としては、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。中でも、ビニルト

リメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好ましい。

【0082】カップリング処理は、熱可塑性高分子マトリックス、低分子有機化合物、導電性粒子の混練物中に、熱可塑性高分子と低分子有機化合物の合計重量の0.1～5重量%のシラン系カップリング剤を滴下し、よく混合した後、水架橋する。カップリング剤がこれより少量の場合は架橋処理の効果が小さくなり、多量の場合はその効果に変化が見られなくなってくる。ビニル基をもつシラン系カップリング剤を用いる場合は、カップ

リング剤の5～20重量%の有機過酸化物、例えば、2,2-ジ（ $\alpha$ -ブチルパーオキシ）ブタン、ジクミルパーオキシド、1,1-ジ（ $\alpha$ -ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等をともに混入させ、ビニル基を介して有機物、つまり熱可塑性高分子と低分子有機化合物とにグラフト化を行う。シラン系カップリング剤の添加は、熱可塑性高分子と低分子有機化合物と導電性粒子とが十分均一に混練された後に行う。

【0083】そして、混練物をプレス成型した後、水の存在下で架橋処理を行う。具体的には、触媒としてジブチルズジラウレート、ジオクチルズジラウレート、酢酸ず、オクト酸ず、オクト酸亜鉛などの金属カルボキシレートを用い、温水中で6～8時間成形体を浸漬して行う。また、触媒をサーミスタ素体に混練し、高温高湿度下において架橋を行うこともできる。触媒としては、中でもジブチルズジラウレートを用いることが好ましい。架橋温度は、繰り返し動作等の特性の安定性を高めるために、低分子有機化合物の融点以下で行うことが好ましい。架橋処理した後、成形体を乾燥し、Cu、Ni等の金属電極を熱圧着したり、導電性ペースト等を塗布すればサーミスタ素子が得られる。

【0084】熱硬化性樹脂を用いる場合、まず、所定量の硬化前の熱硬化性樹脂、硬化剤等、熱可塑性樹脂、低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を混合、分散して塗料状とする。混合・分散は既知の方法によればよく、各種攪拌機、分散機、ミル、塗料用ローラ機等が用いられる。混合中に気泡が混入した場合は真空脱泡を行う。粘度の調整のために、芳香族炭化水素、ケトン類、アルコール類等各種溶媒を用いてもよ

い。これをニッケルや銅等の金属箔電極間に流し込む、または、スクリーン印刷等の塗布によりシート状にしたものを熱硬化性樹脂の所定の熱処理条件で硬化する。このとき、比較的低温で予備硬化を行った後、高温にして本硬化を行う方法もある。また、混合物のみをシート状に硬化したものに導電性ペースト等を塗布して電極としてもよい。得られたシート成形体は所望の形状に打ち抜いてサーミスタ素子とする。

【0085】この場合も、必要に応じて架橋処理を施してもよい。

【0086】また、本発明の有機質サーミスタには、本発明の特性を損なうものでなければ各種添加剤を混入してもよい。例えば、高分子マトリックス、低分子有機化合物の熱劣化を防止するために酸化防止剤を混入することもでき、フェノール類、有機イオウ類、フォスファイト類（有機リン系）などが用いられる。

【0087】また、良熱導電性添加物として、特開昭57-12061号公報に記載されている窒化ケイ素、シリカ、アルミナ、粘土（雲母、タルク等）、特公平7-77161号公報に記載されているシリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ベリリア、セレン、特開平5-217711号公報に記載されている無機窒化物、酸化マグネシウム等を添加してもよい。

【0088】耐久性向上のために、特開平5-226112号公報に記載されている酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、シリカ、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化クロム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化鉛、特開平6-68963号公報に記載されている高比誘電率の無機固体、具体的には、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ニオブ酸カリウム等を添加してもよい。

【0089】耐電圧改善のために、特開平4-74383号公報に記載されている炭化ホウ素等を添加してもよい。

【0090】強度改善のために、特開平5-74603号公報に記載されている水和チタン酸アルカリ、特開平8-17563号公報に記載されている酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、シリカ等を添加してもよい。

【0091】結晶核剤として、特公昭59-10553号公報に記載されているハロゲン化アルカリ、メラミン樹脂、特開平6-76511号公報に記載されている安息香酸、ジベンジリデンソルビトール、安息香酸金属塩、特開平7-6864号公報に記載されているタルク、ゼオライト、ジベンジリデンソルビトール、特開平7-263127号公報に記載されているソルビトール誘導体（ゲル化剤）、アスファルト、さらには、リン酸ビス（4- $\alpha$ -ブチルフェニル）ナトリウム等を添加してもよい。

【0092】アーク調節制御剤としては、特公平4-28744号公報に記載されているアルミナ、マグネシア

水和物、特開昭61-250058号公報に記載されている金属水和物、炭化ケイ素等を添加してもよい。

【0093】金属害防止剤として、特開平7-6864号公報に記載されているイルガノックスMD1024（チバガイギー製）等を添加してもよい。

【0094】また、難燃剤として、特開昭61-239581号公報に記載されている三酸化ニアンチモン、水酸化アルミニウム、特開平5-74603号公報に記載されている水酸化マグネシウム、さらには、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル）プロパン、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のハロゲン含有する有機化合物（重合体を含む）、リン酸アンモニウム等のリン系化合物等を添加してもよい。

【0095】これら以外にも、硫化亜鉛、塩基性炭酸マグネシウム、酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、アルミノシリケート粘土（雲母、タルク、カオリナイト、モンモリロナイト等）、ガラス粉、ガラスフレーク、ガラス繊維、硫酸カルシウム等を添加してもよい。

【0096】これらの添加剤は、高分子マトリックス、低分子有機化合物および導電性粒子の合計重量の25重量%以下であることが好ましい。

【0097】本発明の有機質正特性サーミスタは、非動作時における初期抵抗が低く、その室温比抵抗値は $10^{-3} \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であり、動作時における抵抗の立ち上がりが急峻であり、非動作時から動作時にかけての抵抗変化率が6桁以上と大きい。また、80℃80%RHで500時間（東京では20年以上、那覇では10年以上の湿度寿命）以上経過しても、断続負荷試験によってもその特性の劣化はわずかである。

【0098】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例とともに示し、本発明を具体的に説明する。

<実施例1>高融点熱可塑性高分子マトリックスとして高密度ポリエチレン（日本ポリケム製、商品名HY540；MFR1.0g/10min、融点135℃）、低融点熱可塑性高分子マトリックスとして低密度ポリエチレン（日本ポリケム製、商品名LC500；MFR4.0g/10min、融点106℃）、低分子有機化合物としてパラフィンワックス（日本精蠟社製、商品名HNPR10、融点75℃）、導電性粒子としてフィラメント状ニッケルパウダ（INCO社製、商品名Type255ニッケルパウダ）を用いた。導電性粒子の平均粒径は2.2~2.8 $\mu\text{m}$ 、見かけの密度は0.5~0.65g/cm<sup>3</sup>、比表面積は0.68m<sup>2</sup>/gである。

【0099】高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンとの重量比を4:1とし、その合計重量の4倍重量のニッケルパウダを加え、この混合物をミル中、150℃で5分間混練した。そして、高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの合計重量と等重量のパラフィンワックス

と、ワックスの4倍重量のニッケルパウダとをさらに加えて混練した。そして、シラン系カップリング剤として有機物の合計重量の0.5重量%のビニルトリエトキシシラン（信越化学工業製、製品名KBE1003）と、有機過酸化物としてシラン系カップリング剤の20重量%の2, 2-ジ（ $\alpha$ -ブチルパーオキシ）ブタン（化薬アクゾ製、製品名トリゴノックスD-T50）とを混練物中に滴下し、さらに60分間混練した。

【0100】この混練物を150℃で厚さ1.1mmのシート状に熱プレス機で成形した。そして、このシートをジブチルすずジラウレート（東京化成製）20重量%乳濁水液に浸漬し、65℃で8時間架橋処理を行った。

【0101】この架橋処理したシートを真空乾燥後、両面を厚さ30 $\mu\text{m}$ のNi箔電極で挟み、熱プレス機を用いて150℃でシートにNi箔を圧着し、全体で厚さ1mmの成型品を得た。そして、これを直径1cmの円盤状に打ち抜き、サーミスタ素子を得た。このサーミスタ素子の断面図を図1に示す。図1に示されるように、サーミスタ素子はNi箔から形成された電極11間に、低分子有機化合物と融点の異なる2種の高分子マトリックスと導電性粒子とを含む混練成型シートであるサーミスタ素体12を挟み込んだものである。

【0102】この素子を恒温槽内で室温（25℃）から120℃まで2℃/minで加熱、冷却し、所定の温度で、4端子法で抵抗値を測定して温度-抵抗曲線を得た。この結果を図2に示す。

【0103】室温抵抗値は $1.7 \times 10^{-3} \Omega$ （ $1.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ）で、パラフィンワックスの融点付近で抵抗が急激に増加し、抵抗変化率は11桁以上であった。抵抗が増加した後、さらに120℃まで加熱を続けても、抵抗の減少（NTC現象）は見られなかった。また、冷却時の温度-抵抗曲線は、加熱時のものと大きく変化することなく、ヒステリシスは十分小さいものであった。

【0104】この素子を80℃80%RHに設定した恒温恒湿槽に放置して加速試験を行った。500時間放置後の素子の温度-抵抗曲線を図3に示す。室温抵抗値は $1.8 \times 10^{-3} \Omega$ （ $1.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ）でほとんど変化せず、抵抗変化率も11桁以上であり、十分なPTC特性が保たれていた。また、抵抗増加後のNTC現象は全く見られず、加熱時と冷却時のプロファイルの変化が小さく、ヒステリシスは十分小さいことがわかる。

【0105】80℃80%RH、500時間の加速試験は、絶対湿度換算で、東京では20年以上、那覇では10年以上の湿度寿命に相当する。絶対湿度換算について、80℃80%RH条件下での寿命から25℃60%RH条件下での寿命への計算を例にして説明する。80℃80%RHの絶対湿度は232.5g/m<sup>3</sup>、25℃60%RHの絶対湿度は13.8g/m<sup>3</sup>である。加速定数は2として、次の計算式で求める。

10

20

30

40

50

$(232.5/13.8)^2 \approx 283.85$   
 この場合、 $80^{\circ}\text{C}80\%\text{RH}$ 条件下での寿命が500hrであれば、 $25^{\circ}\text{C}60\%\text{RH}$ 条件下での寿命は  
 $500\text{hr} \times 283.85 = 141925\text{hr} \approx 5914\text{日}$   
 $\approx 16.2\text{年}$   
 となる。東京、那覇の湿度は、月々の平均相対湿度を絶対湿度換算し、その合計を年間の湿度とした。

【0106】また、この素子に10A-5VDCの電流を印加し、ジュール熱で10秒間動作させ(on状態)、30秒間電流を切る(off状態)ことによって断続負荷試験を行った。500回後の素子の温度-抵抗曲線をを  
 図4に示す。室温抵抗値は $3.9 \times 10^{-3} \Omega$  ( $3.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) でほとんど変化せず、抵抗変化率も11  
 桁以上であり、十分なPTC特性が保たれていた。また、抵抗増加後のNTC現象は全く見られず、加熱時と冷却時のプロファイルの変化が小さく、ヒステリシスは十分小さいものであった。

【0107】＜実施例2＞低融点熱可塑性高分子マトリックスとしてエチレン-酢酸ビニルコポリマー(日本ポリケム製、商品名LV241; 酢酸ビニル含有量8.0  
 wt%、MFR1.5g/10min、融点99°C)を用い、高密度ポリエチレン:エチレン-酢酸ビニルコポリマー=7:3(重量比)とした他は実施例1と同様にし  
 てサーミスタ素子を得た。そして、実施例1と同様にし  
 て温度-抵抗曲線を得、加速試験、断続負荷試験を行っ  
 た。

【0108】この素子の初期の室温抵抗値は $5.0 \times 10^{-3} \Omega$  ( $3.9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) で、パラフィンワックスの融点付近で抵抗が急激に増加し、抵抗変化率は11  
 桁以上であった。抵抗が増加した後、さらに120°Cま  
 で加熱を続けても、抵抗の減少(NTC現象)は見られ  
 なかった。また、冷却時の温度-抵抗曲線は、加熱時の  
 ものと大きく変化することなく、ヒステリシスは十分小  
 さいものであった。

【0109】 $80^{\circ}\text{C}80\%\text{RH}$ 加速試験では、500時  
 間後の室温抵抗値は $6.5 \times 10^{-3} \Omega$  ( $5.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) でほとんど変化せず、抵抗変化率も11桁以上  
 であり、十分なPTC特性が保たれていた。また、抵抗  
 増加後のNTC現象は全く見られず、ヒステリシスは十  
 分小さいものであった。

【0110】断続負荷試験では、500回後の室温抵抗  
 値は $7.2 \times 10^{-3} \Omega$  ( $5.7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) でほと  
 んど変化せず、抵抗変化率も11桁以上であり、十分な  
 PTC特性が保たれていた。また、抵抗増加後のNTC  
 現象は全く見られず、ヒステリシスは十分小さいもの  
 であった。

【0111】＜実施例3＞低融点熱可塑性高分子マトリ  
 ックスとしてアイオノマー(三井・デュポンポリケミ  
 カル社製、商品名ハイミラン1555; MFR10g/1  
 0min、融点96°C)を用いた他は実施例2と同様にし  
 てサーミスタ素子を得た。そして、実施例1と同様にし  
 て温度-抵抗曲線を得、加速試験、断続負荷試験を行っ  
 た。

【0112】この素子の初期の室温抵抗値は $5.5 \times 10^{-3} \Omega$  ( $4.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) で、パラフィンワックスの融点付近で抵抗が急激に増加し、抵抗変化率は11  
 桁以上であった。抵抗が増加した後、さらに120°Cま  
 で加熱を続けても、抵抗の減少(NTC現象)は見られ  
 なかった。また、冷却時の温度-抵抗曲線は、加熱時の  
 ものと大きく変化することなく、ヒステリシスは十分小  
 さいものであった。

【0113】 $80^{\circ}\text{C}80\%\text{RH}$ 加速試験では、500時  
 間後の室温抵抗値は $7.0 \times 10^{-3} \Omega$  ( $5.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) でほとんど変化せず、抵抗変化率も11桁以上  
 であり、十分なPTC特性が保たれていた。また、抵抗  
 増加後のNTC現象は全く見られず、ヒステリシスは十  
 分小さいものであった。

【0114】断続負荷試験では、500回後の室温抵抗  
 値は $8.4 \times 10^{-3} \Omega$  ( $6.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) でほと  
 んど変化せず、抵抗変化率も11桁以上であり、十分な  
 PTC特性が保たれていた。また、抵抗増加後のNTC  
 現象は全く見られず、ヒステリシスは十分小さいもの  
 であった。

【0115】＜実施例4＞低分子有機化合物としてマイ  
 クロクリスタリンワックス(日本精細社製、Hi-Mi  
 c-1080; 融点83°C)を用い、高密度ポリエチレ  
 ンと低密度ポリエチレンの合計重量の1.5倍重量加え  
 た他は実施例1と同様にし  
 てサーミスタ素子を得た。そして、実施例1と同様にし  
 て温度-抵抗曲線を得、加速  
 試験、断続負荷試験を行っ  
 た。

【0116】この素子の初期の室温抵抗値は $3.2 \times 10^{-3} \Omega$  ( $2.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) で、マイクロクリスタリンワックスの融点付近で抵抗が急激に増加し、抵抗変  
 化率は8.0桁であった。抵抗が増加した後、さらに1  
 20°Cまで加熱を続けても、抵抗の減少(NTC現象)  
 は見られなかった。また、冷却時の温度-抵抗曲線は、  
 加熱時のものと大きく変化することなく、ヒステリシ  
 スは十分小さいものであった。

【0117】 $80^{\circ}\text{C}80\%\text{RH}$ 加速試験では、500時  
 間後の室温抵抗値は $5.5 \times 10^{-3} \Omega$  ( $4.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ )、抵抗変化率は7.5桁でほとんど変化せず、  
 十分なPTC特性が保たれていた。また、抵抗増加後の  
 NTC現象は全く見られず、ヒステリシスは十分小さい  
 ものであった。

【0118】断続負荷試験では、500回後の室温抵抗  
 値は $6.2 \times 10^{-3} \Omega$  ( $4.9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ )、抵抗  
 変化率は7.6桁でほとんど変化せず、十分なPTC特  
 性が保たれていた。また、抵抗増加後のNTC現象は全  
 く見られず、ヒステリシスは十分小さいものであった。

【0119】＜比較例1＞高密度ポリエチレンと、高密

度ポリエチレンの1.5倍重量のパラフィンワックスと、高密度ポリエチレンとパラフィンワックスの合計重量の4倍重量のニッケルパウダとを混練し、実施例1と同様にサーミスタ素子を得た。そして、実施例1と同様に温度-抵抗曲線を得、加速試験、断続負荷試験を行った。

【0120】この素子の温度-抵抗曲線を図5に示す。初期の室温抵抗値は $4.6 \times 10^{-4} \Omega$  ( $3.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ )で、パラフィンワックスの融点付近で抵抗が急激に増加し、抵抗変化率は約11桁であった。抵抗が増加した後、さらに120℃まで加熱を続けたところ、大きく抵抗が減少し、NTC現象が見られた。また、冷却時には、加熱時の動作温度より約40℃高い温度から抵抗の減少が起こり、大きなヒステリシスが見られた。

【0121】80℃80%RH加速試験では、室温抵抗の増加は小さかったが、500時間後の抵抗変化率は約3桁に減少し、大幅な特性劣化が見られた。

【0122】断続負荷試験では、室温抵抗の増加は小さかったが、500回後の抵抗変化率は約8桁に減少し、大幅な特性劣化が見られた。

【0123】＜比較例2＞高密度ポリエチレンの代わり

に低密度ポリエチレンを用いた他は比較例1と同様にサーミスタ素子を得た。そして、実施例1と同様に温度-抵抗曲線を得、加速試験、断続負荷試験を行った。

【0124】この素子の初期の室温抵抗値は $3.0 \times 10^{-3} \Omega$  ( $2.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ )で、パラフィンワックスの融点付近で抵抗が急激に増加し、抵抗変化率は11桁以上であった。

【0125】80℃80%RH加速試験では、100時間後の室温抵抗値は $7.0 \times 10^{-1} \Omega$  ( $5.5 \Omega \cdot \text{cm}$ )に増加し、大幅な特性劣化が見られた。

【0126】実施例1～4、比較例1、2の素子の初期、加速試験後、断続負荷試験後の室温抵抗値、抵抗変化率、初期のNTC現象およびヒステリシスの有無を表1にまとめる。NTC現象およびヒステリシスは、  
○：NTC現象無し、ヒステリシス小さい、  
×：NTC現象有り、ヒステリシス大きい、  
で評価した。

【0127】

【表1】

10

20

表 1

実施例	高融点 高分子	低融点 高分子	低分子 有機化合物	初期		80℃80%RH 加速試験後		断続負荷試験後		NTC 特性 ヒステリシス
				室温抵抗値 ( $\Omega$ )	抵抗変化率 (%)	室温抵抗値 ( $\Omega$ )	抵抗変化率 (%)	室温抵抗値 ( $\Omega$ )	抵抗変化率 (%)	
実施例 1	HDPE mp135℃, MFR1.0g/10min	LDPE mp106℃, MFR4.0g/10min	パラフィンワックス mp75℃	$1.7 \times 10^{-3}$	11 以上	$1.8 \times 10^{-3}$	11 以上	$3.9 \times 10^{-3}$	11 以上	○
実施例 2	HDPE mp135℃, MFR1.0g/10min	EVA mp99℃, MFR1.5g/10min	パラフィンワックス mp75℃	$5.0 \times 10^{-3}$	11 以上	$6.5 \times 10^{-3}$	11 以上	$7.2 \times 10^{-3}$	11 以上	○
実施例 3	HDPE mp135℃, MFR1.0g/10min	アイノマー mp96℃, MFR10g/10min	パラフィンワックス mp75℃	$5.5 \times 10^{-3}$	11 以上	$7.0 \times 10^{-3}$	11 以上	$8.4 \times 10^{-3}$	11 以上	○
実施例 4	HDPE mp135℃, MFR1.0g/10min	LDPE mp106℃, MFR4.0g/10min	マイクロクリスタリン ワックス mp83℃	$3.2 \times 10^{-3}$	8.0	$5.5 \times 10^{-3}$	7.5	$6.2 \times 10^{-3}$	7.6	○
比較例 1	HDPE mp136℃, MFR1.0g/10min	なし	パラフィンワックス mp75℃	$4.6 \times 10^{-4}$	11		3		8	×
比較例 2	なし	LDPE mp106℃, MFR4.0g/10min	パラフィンワックス mp75℃	$3.0 \times 10^{-3}$	11 以上	$7.0 \times 10^{-4}$ *				

HDPE：高密度ポリエチレン、LDPE：低密度ポリエチレン、EVA：エチレン-酢酸ビニルコポリマー、\*100時間後

【0128】＜実施例5＞熱硬化性高分子マトリックスとしてビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名エピコート801）、変性アミン系硬化剤（油化シェルエポキシ社製、商品名エポメートB002）、熱可塑性高分子マトリックスとして低密度ポ

リエチレン（日本ポリケム製、商品名LC500；MFR4.0g/10min、融点106℃）、低分子有機化合物としてパラフィンワックス（日本精薬社製、商品名HN-P-10、融点75℃）、導電性粒子としてフィラメント状ニッケルパウダ（INCO社製、商品名Ty p

φ255ニッケルパウダ)を用いた。導電性粒子の平均粒径は2.2~2.8μm、見かけの密度は0.5~0.65g/cm<sup>3</sup>、比表面積は0.68m<sup>2</sup>/gである。

【0129】ビスフェノールA型エポキシ樹脂20g、変性アミン系硬化剤10g、低密度ポリエチレン8g、パラフィンワックス38g、ニッケルパウダ300g、トルエン30mlを遠心式分散機で約10分混合した。そして、得られた塗料状の混合物を厚さ30μmのNi箔の電極の片面に塗布した後、もう一枚のNi箔電極で挟み込み、真鍮板に挟んでスペーサーを用いて全体で厚さ1mmとし、熱プレス機で加圧した状態で80℃で3時間加熱硬化させた。この電極が熱圧着されたシート状硬化物を直径1cmの円盤状に打ち抜き、有機質正特性サーミスタ素子を得た。そして、実施例1と同様にして温度-抵抗曲線を得、加速試験、断続負荷試験を行った。

【0130】この素子の初期の室温抵抗値は8.2×10<sup>-3</sup>Ω(6.9×10<sup>-2</sup>Ω・cm)で、パラフィンワックスの融点付近で抵抗が急激に増加し、抵抗変化率は8.2桁であった。抵抗が増加した後、さらに120℃まで加熱を続けても、抵抗の減少(NTC現象)は見られなかった。また、冷却時の温度-抵抗曲線は、加熱時のものと大きく変化することなく、ヒステリシスは十分小さいものであった。

【0131】80℃80%RH加速試験では、500時間後の室温抵抗値は8.8×10<sup>-3</sup>Ω(6.9×10<sup>-2</sup>Ω・cm)でほとんど変化せず、抵抗変化率も7桁以上であり、十分なPTC特性が保たれていた。また、抵抗増加後のNTC現象はほとんど見られず、ヒステリシスは十分小さいものであった。

【0132】断続負荷試験では、500回後の室温抵抗値は7.8×10<sup>-3</sup>Ω(6.1×10<sup>-2</sup>Ω・cm)でほとんど変化せず、抵抗変化率も7桁以上であり、十分なPTC特性が保たれていた。また、抵抗増加後のNTC現象は全く見られず、ヒステリシスは十分小さいものであった。

【0133】<実施例6>実施例5において、熱硬化性高分子マトリックスとして、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、変性アミン系硬化剤の代わりに、不飽和ポリエステル樹脂(日本触媒製、商品名G-110AL)30g、有機過酸化合物として過酸化ベンゾイル(化薬アクゾ製、商品名カドックスB-75W)0.3gを用い、80℃で30分間加熱硬化させた他は、実施例5と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行ったところ、実施例5のサーミスタ素子と同等の結果が得られた。

【0134】<実施例7>実施例5において、熱硬化性高分子マトリックスとして、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、変性アミン系硬化剤の代わりに、ポリアミノビスマレイミドプレポリマー(チバガイギー製、商品名ケルイミドB601)20g、ジメチルホルムアミド10

gを用い、150℃で1時間、180℃で3時間硬化させた他は、実施例5と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行ったところ、実施例5のサーミスタ素子と同等の結果が得られた。

【0135】<実施例8>実施例5において、熱硬化性高分子マトリックスとして、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、変性アミン系硬化剤の代わりに、ポリウレタン(日本ポリウレタン工業製、商品名コロネート)30gを用い、100℃で1時間硬化させた他は、実施例5と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行ったところ、実施例5のサーミスタ素子と同等の結果が得られた。

【0136】<実施例9>実施例5において、熱硬化性高分子マトリックスとして、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、変性アミン系硬化剤の代わりに、フェノール樹脂(住友ベークライト製、商品名スミコンPM)30gを用い、120℃で3時間硬化させた他は、実施例5と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行ったところ、実施例5のサーミスタ素子と同等の結果が得られた。

【0137】<実施例10>実施例5において、熱硬化性高分子マトリックスとして、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、変性アミン系硬化剤の代わりに、シリコーンゴム(東芝シリコーン製、商品名TSE3221)30gを用い、100℃で1時間硬化させた他は、実施例5と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行ったところ、実施例5のサーミスタ素子と同等の結果が得られた。

【0138】<実施例11>実施例5において、熱可塑性高分子マトリックスとして、低密度ポリエチレンの代わりに、エチレン-酢酸ビニルコポリマー(日本ポリケム製、商品名LV241;酢酸ビニル含有量8.0wt%,MFR1.5g/10min、融点99℃)8gを用いた他は、実施例5と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行ったところ、実施例5のサーミスタ素子と同等の結果が得られた。

【0139】<実施例12>実施例5において、熱可塑性高分子マトリックスとして、低密度ポリエチレンの代わりに、アイオノマー(三井・デュポンポリケミカル社製、商品名ハイミラン1555;MFR10g/10min、融点96℃)8gを用いた他は、実施例5と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行ったところ、実施例5のサーミスタ素子と同様の結果が得られた。

【0140】

【発明の効果】本発明によれば、室温抵抗が十分低く、動作時と非動作時の抵抗変化率が大きく、温度-抵抗曲線のヒステリシスが小さく、動作温度の調整が容易であり、しかも、特性安定性が高い有機質正特性サーミスタ、さらには、100℃以下で動作する有機質正特性サ

10

20

30

40

50

一ミスタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機質正特性サーミスタ素子の概略断面図である。

【図2】実施例1のサーミスタ素子の温度-抵抗曲線である。

【図3】実施例1のサーミスタ素子の80℃80%RH加速試験後の温度-抵抗曲線である。

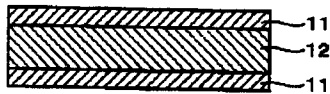
【図4】実施例1のサーミスタ素子の断続負荷試験後の温度-抵抗曲線である。

【図5】比較例1のサーミスタ素子の温度-抵抗曲線である。

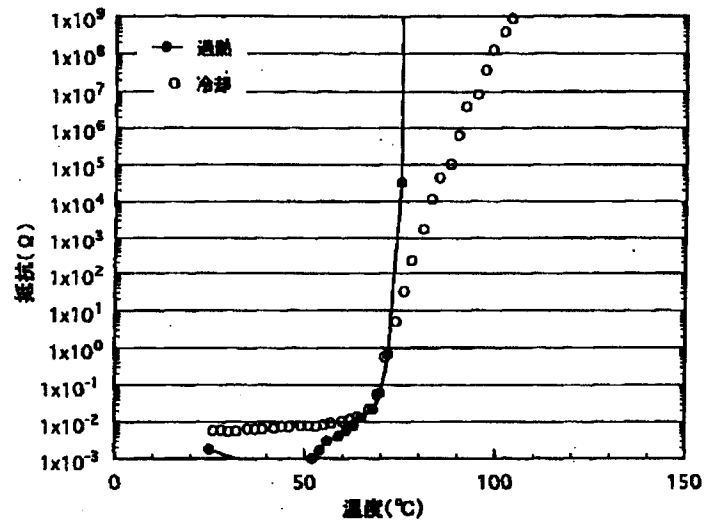
【符号の説明】

- 11 電極
- 12 サーミスタ素体

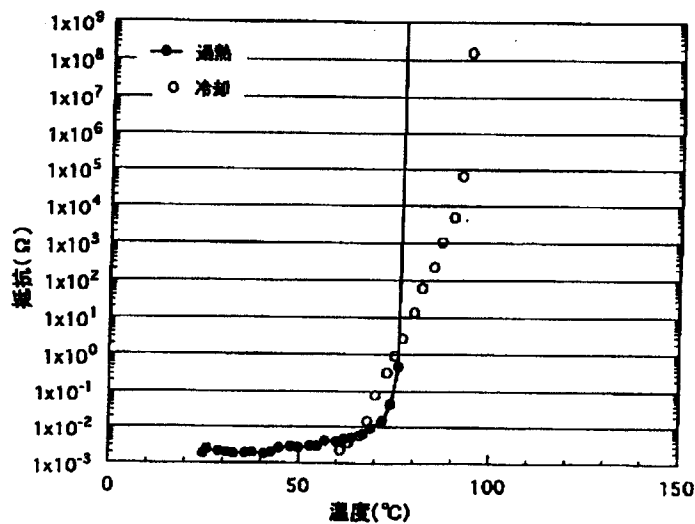
【図1】



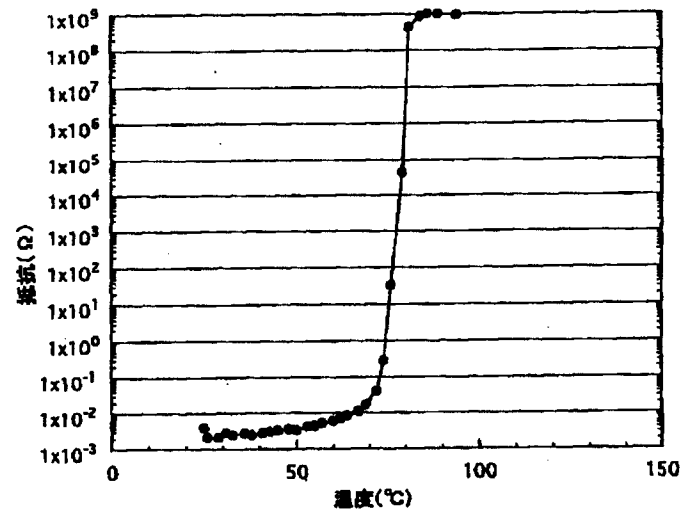
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

